

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY
(Mention Sciences)

PAR

M. G. BASTANI

Ingénieur Chimiste I. C. N.

1^{re} THÈSE. — Introduction à la Chimie du Tellurure de diphénylène
et Contribution à l'Étude des Composés organo-
mercuriques.

2^e THÈSE. — Métallurgie de l'Aluminium.

Soutenues le 8 janvier 1937, devant la Commission d'examen

Président : M. BOURION.
Examineurs : { MM. COURTOT.
 LAFFITTE.

NANCY

IMPRIMERIE LORRAINE — RIGOT & Cie
51-57, RUE SAINT-GEORGES

1937



Digitized by the Internet Archive
in 2026

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

(Mention Sciences)

PAR

M. G. BASTANI

Ingénieur Chimiste I. C. N.

**1^{re} THÈSE. — Introduction à la Chimie du Tellure de diphénylène
et Contribution à l'Étude des Composés organo-
mercureux.**

2^e THÈSE. — Métallurgie de l'Aluminium.

Soutenues le janvier 1937, devant la Commission d'examen

Président : M. BOURION.

Examineurs { MM. COURTOT.
 LAFFITTE.

NANCY

IMPRIMERIE LORRAINE — RIGOT & Cie

51-57, RUE SAINT-GEORGES

1937

UNIVERSITÉ DE NANCY — FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen : M. CORNUBERT.

Assesseur : M. GAIN.

Doyen honoraire : M. LEAU.

**Professeurs honoraires : MM. CARTAN, BLAISE,
GUYOT, DARMOIS E., GUTTON, CROZE, VAVON, DARMOIS G.**

**Maitres de Conférences honoraires : MM. FÉRÉE,
DELATOUR, RICHARD, FRIEDEL.**

Professeurs :

MM.	
CUÉNOT	Zoologie.
MAUDUIT	Electrotechnique.
GAIN	Botanique.
HUSSON	Mécanique rationnelle.
TRAVERS	Chimie industrielle.
BOURION	Chimie physique et Electrochimie.
LEAU	Calcul différentiel et intégral.
N... ..	Analyse supérieure.
FALLOT	Géologie.
CORNUBERT	Chimie organique.
LONGCHAMBon	Minéralogie.
COURTOT	Chimie appliquée à la teinture.
N... ..	Mécanique appliquée.
BOUIN	Zoologie appliquée.
DE MALLEMANN	Physique.
CHEVALLIER	Physique.
LAFFITTE	Chimie minérale.
JOLY	Géologie de Lorraine.

Maitres de Conférences :

MM. RAYBAUD	Botanique.
DELSARTE	Mathématiques appliquées.
POIROT	Physique.
LAPORTE	Physique.

Chargé de Cours :

M. DUBREIL Analyse supérieure.

Secrétaire : M. LAPOINTE.



A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

A MA MÈRE

1840
1841
1842

A MON MAÎTRE

Monsieur CH. COURTOT

Professeur à la Faculté des Sciences
de l'Université de Nancy

Hommage de profonde reconnaissance.

INTRODUCTION

Du point de vue chimique, le tellure se rapproche du sélénium et du soufre. En chimie minérale, cette analogie est confirmée par l'existence de l'hydrogène telluré TeH_2 , des acides tellureux et telluriques, et de l'aptitude du tellure à former des tellures avec les métaux; par contre, certaines particularités rapprochent ce métalloïde des métaux de la série du platine, en particulier de l'osmium. En effet, le tellure donne des combinaisons TeCl^6K^2 TeBr^6K^2 , appartenant au remarquable groupe isomorphe des chloro et des bromo-sels, cristallisés en octaèdres cubiques, dont le chloroplatinate PtCl^6K^2 est le type.

La chimie des dérivés organo-tellurés est très peu développée; le nombre de mémoires publiés sur la chimie organique du tellure est loin d'atteindre celui des publications concernant ce même sujet dans le cas du sélénium, et *a fortiori* dans celui du soufre.

Dans cette introduction, nous adopterons une forme moins classique de présentation : par ordre de méthodes de préparation; nous verrons ainsi combien celles-ci sont peu nombreuses, tout en notant les principaux groupes de composés organo-tellurés que chacune d'elles a permis d'atteindre jusqu'à présent, étude qu'il sera toujours utile d'observer par la suite.

I. — Préparation des dérivés organo-tellurés à partir des dérivés organo-mercuriques.

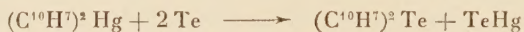
C'est une substitution du mercure par le tellure, sous l'action de la chaleur et généralement dans une atmosphère de gaz carbonique.

MM. Krafft et Lyons (1) préparent ainsi le tellurure de diphényle :



et, par l'action directe des halogènes, ses dérivés dihalogénés.

Les combinaisons dinaphtyliques du tellure ont été étudiées par R.-E. Lyons et G.-C. Bush (2) ; cette méthode a permis d'obtenir le tellurure d' α -dinaphtyle :



ainsi que ses dérivés dihalogénés.

F. Zeiser (3), par cette réaction, prépare les deux dérivés tellurés du toluène : le tellurure de di-o-tolyle et le tellurure de di-p-tolyle; en chauffant le mercure d'éthyle avec le tellure, il obtient le tellurure d'éthyle, en concluant que la méthode s'applique aussi bien à la série grasse.

REMARQUE. — Les applications pratiques de cette réaction sont limitées, pourtant cette méthode paraît être assez souple et facile à réaliser; mais elle exige des matières premières souvent peu accessibles.

II. — Condensation des composés organiques avec le tétrachlorure de tellure.

Cette condensation s'effectue avec dégagement d'une ou deux molécules d'acide chlorhydrique, et on aboutit aux dérivés tri ou dichlorés du tellure.

Nous insisterons donc sur les formes particulières d'action de Cl^4Te , et sur les composés finaux qui ont pris naissance.

E. Rust (4) étudie l'action de Cl^4Te sur différents produits; avec l'anisol il obtient le di-p-chlorotellure dianisol:



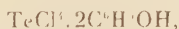
Dans le cas du phénétol, une condensation du même genre a donné le dichloro-tellure diphénétol :



il en est de même avec la résorcine :



Mais Cl^4Te agissant sur une solution éthérée de phénol donne un produit d'addition :



et sans solvant il y a décomposition de Cl^4Te avec précipitation de tellure; Cl^4Te ne réagit pas sur les naphols.

La condensation avec les cétones a permis d'obtenir :

Le dichloro tellure-bis-acétophénone :



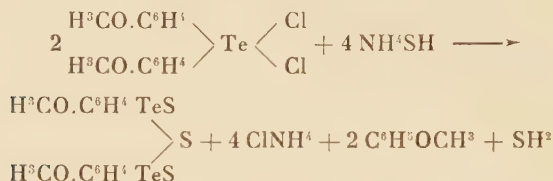
Le dichloro tellure-bis-p-anisyl méthyl cétone :



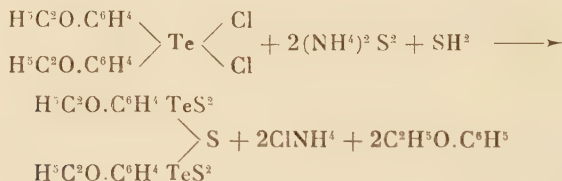
Le dichloro tellure-bis-p-tolyl méthyl cétone :



E. Rohrbach (5) étendant les travaux de Rust, réussit à préparer des composés plus compliqués; ainsi, par action du sulfure d'ammoniaque sur le dichloro tellure dianisol, il obtient le ditellure anisyl trisulfure :



En faisant réagir le disulfure d'ammonium sur le dichloro tellure diphénétol, il prépare le ditellure phénétyl-pentasulfure :

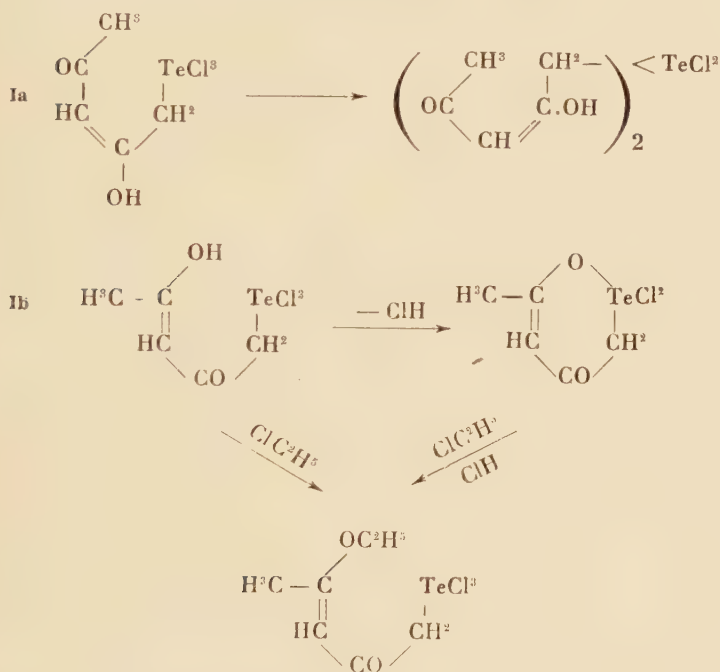


Plus tard, G.-T. Morgan et ses élèves donnèrent à cette méthode une certaine généralité, en synthétisant de nouveaux composés organiques du tellure.

La condensation de Cl^4Te avec les β dicétones a été étudiée par G.-T. Morgan et H.-D.-K. Drew (6); Cl^4Te réagissant sur l'acétyl acétone fournit d'abord un composé trichloré :



non isolé, lequel s'énolise dans les deux formes Ia, Ib qui se transforment respectivement : dans le dichlorure tellure bis acétone, et dans le bichlorure de tellure acétylacétone; ce dernier est transformable par $\text{ClC}^2\text{H}^5 + \text{ClH}$ en telluréthoxyacétylacétone, qu'on peut obtenir également par l'action de ClC^2H^5 sur la forme énolique.



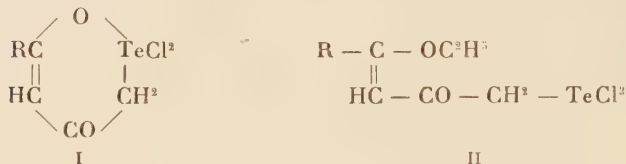
Avec la benzoylacétone on a une série de réactions analogues.

Par l'action de Cl^4Te sur l'acétyl-propionylméthane, G.-T. Morgan et H.-G. Reeves (7) arrivent seulement au dichlorure de tellure acétyl-propionyl méthane :



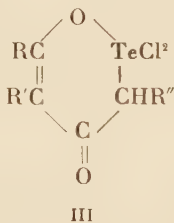
G.-T. Morgan et H.-D.-K. Drew (8), par application de la même réaction aux termes élevés de dicétones β concluent :

Que la condensation de Cl^{Te} sur les β dicétones du type : $\text{R.CO.CH}^2\text{CO.CH}^3$ fournit des dérivés dichlorés du tellure, de constitution (I), avec une quantité variable du trichlorure de tellurium-o-éthylalcoylacétone (II) :

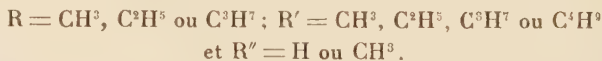


Les dicétones β du type $\text{R.CO.CH}^2\text{CO.R'}$ réagissent d'une manière analogue.

Les β dicétones alcoylées sur le groupe CH^2 donnent uniquement du dichlorure du type (I) avec constitution (III) :



Les radicaux étant très différents :

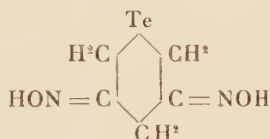


Toute une série de ces composés plus ou moins compliqués ont été étudiés par G.-T. Morgan et ses élèves, notamment par G.-T. Morgan et E. Holmes (9) et G.-T. Morgan et R.-W. Thomasson (10).

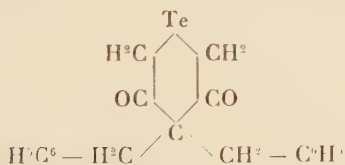
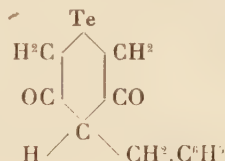
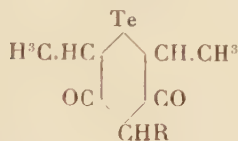
Un cas plus intéressant est la préparation de la cyclo-telluro-pentane-dione par cette même méthode qui con-

duit G.-T. Morgan et H.-D.-K Drew (11) à la conclusion suivante :

Les produits de condensation de Cl^tTe sur l'acétyl-acétone et ses dérivés sont bien des dicétones, car ils donnent des dioximes; on peut obtenir intermédiairement les mono-oximes; ils isolent la dioxime de la cyclo-telluro-pentane-dione 3-5 : aiguilles jaunes noircissant à 180° - 190° , se décomposant à 207° avec séparation de tellure :



Les dérivés de la cyclo-telluro-pentane-dione contenant des substituants aliphatiques et aromatiques ont été préparés par G.-T. Morgan et C.-J.-A. Taylor (12) :



Par une réaction générale du type :



G.-T. Morgan et ses élèves (13) arrivent aux dérivés dichlorés de la cyclo-telluro-pentane-dione; R R' R'' étant des radicaux plus ou moins compliqués; dans l'acétyl-acétone R = R', R'' = H.

Notons enfin qu'à l'action de Cl⁴Te sur l'acétone ordinaire, G.-T. Morgan et O.-C. Elvins (14) préparent le dichlorure tellure-bis-acétone :



et que la condensation de Cl⁴Te et de l'anhydride acétique a conduit G.-T. Morgan et H.-D.-K. Drew (15) principalement à l'acide dichloro-tellure-diacétique :



et en petite quantité au trichlorure de méthylène-bis-tellure CH²(TeCl³)², lequel, par réduction avec du métabisulfite de potasse donne le ditellure méthane :



Comme cas assez particulier, nous notons l'action de Cl⁴Te sur la diméthylaniline; G.-T. Morgan et H. Burgess (16) observent un produit d'addition :

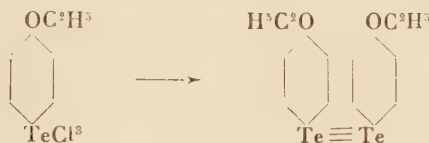


et une petite quantité de telluri-dichlorure de tétraméthyldiaminodiphényle :

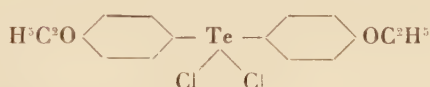


Les oxydes d'aryles et d'alcoyles également ont été soumis à l'action de Cl⁴Te; G.-T. Morgan et H.-D.-K. Drew (17) indiquent qu'une quantité limitée de phénétol réagissant sur Cl⁴Te donnerait le trichlorure-p-phéné-

tyl-tellure, qu'une réduction à 0° par le méta-bisulfite de potasse transforme en ditellurure de bis-p-phénétyle :



Par contre, Cl^4Te chauffé avec quatre fois son poids de phénétol fournit le dichlorure-di-p-phénétyl-tellure :

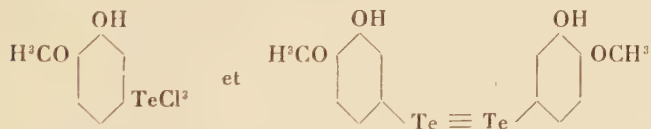


déjà rencontré p. 3.

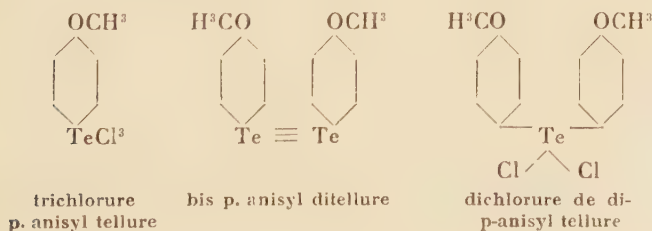
Avec l'éther diméthylque de la résorcine, ces auteurs constatent une condensation analogue :



Avec le gaïacol, la condensation est encore du même genre :



Voir également G.-T. Morgan et R.-E. Kellet (18) pour les dérivés analogues obtenus avec l'anisol :



Signalons encore la condensation de $\text{Cl}^{\text{t}}\text{Te}$ sur les crésols, conduisant G.-T. Morgan et H. Burgess (19) dans le cas du p-crésol à un chlorure (I) et à un dichlorure (II) :



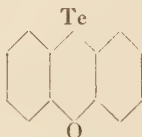
avec l'o-crésol, à un trichlorure (III) et au dichlorure (IV)



(ce dernier existant, d'après les auteurs, sous deux formes isomères), et avec le m-crésol à un dichlorure (V) et à un chlorure (VI) :

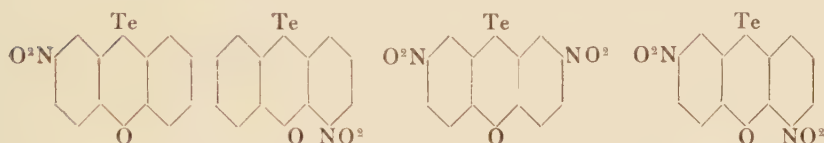


Une intéressante série de composés tellurés a été créée par H.-D.-K. Drew (20); en faisant réagir $\text{Cl}^{\text{t}}\text{Te}$ sur l'oxyde de phényle, il aboutit à la phénoxytellurine, composé tricyclique :



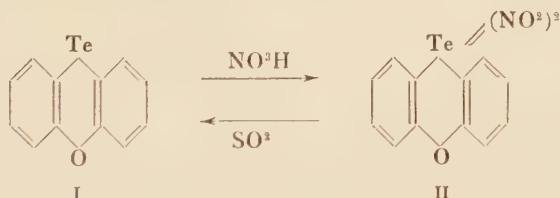
(Voir la théorie de cette condensation au chapitre V.)

et par action de l'acide nitrique concentré et fumant, H.-D.-K Drew et R.-W. Thomasson (21) préparent les dérivés mono et dinitrés de la phénoxytellurine :



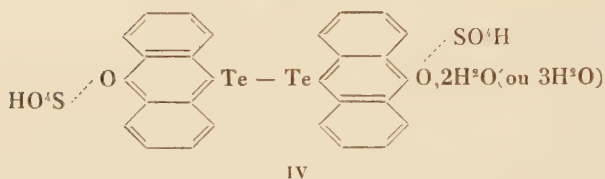
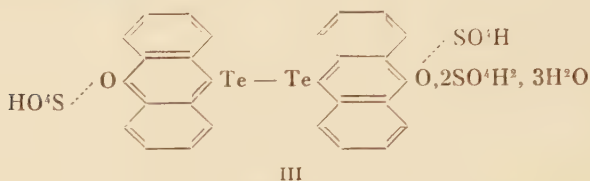
lesquels réduits, diazotés, copulés avec du β naphтол donnent des colorants rouges.

Nous insisterons sur les composés telluryliums, produits assez curieux et intensément colorés; H.-D.-K Drew (22) traite la phénoxytellurine (I) par NO^3H dans des conditions qui ne provoquent pas la nitration dans le noyau, ce produit prend intermédiairement une forte coloration bleue-violette et se transforme à la fin en 10-10 dinitro-phénoxytellurine (II) qui est incolore. Au cours de la réduction de (II) en (I) par SO^3 on observe également cette coloration; les solvants comme l'alcool, l'eau, l'éther, le benzène, le chloroforme, la font disparaître en régénérant les corps :

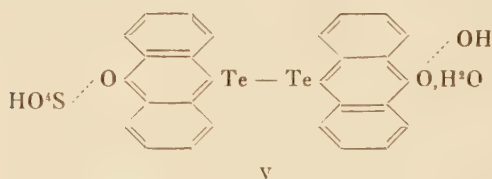


Le corps (I) se dissout dans l'acide sulfurique concentré, et par une dilution faite avec précaution, on obtient des cristaux rouges de disulfate de diphénoxytellurylium (III) cristallisant avec 2 molécules de SO^3H^2 et 3 molécules H^2O ; à l'air humide, il se décompose en

perdant de l'acide sulfurique et donne des cristaux violets du dibisulfate de diphénoxytellurylium (IV) di ou trihydraté :

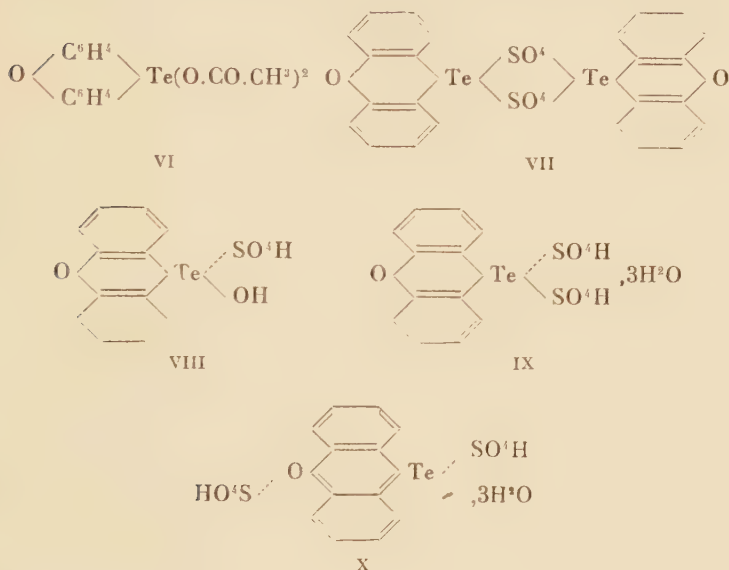


à partir de la solution sulfurique de (I) on peut obtenir par une plus forte dilution l'oxy-bisulfate de diphénoxytellurylium monohydrate (V). Cristaux bleus :



En traitant une solution du corps (I) dans l'acide acétique glacial, par H^2O^2 ou NO^2Na , on obtient le 10-10 diacétate de phénoxytellurine (VI) lequel, traité par $\text{SO}'\text{H}^2$, conduit au sulfate de phénoxytellurine (VII) et avec des solutions concentrées, ce dernier fournit l'oxy-bisulfate de phénoxytellurine (VIII); dans certaines conditions de concentration, on aboutit au dibisulfate de phénoxytellurine trihydraté (IX) qui, mélangé intimement à l'état

sec avec la phénoxytellurine donne (IV); pour le di-bisulfate on peut également considérer la formule (X) :



Le composé (IX) par frottement sur une plaque poreuse, avec des traces de métaux non nobles, donne une forte coloration violette, le métal ne rentre pas dans la combinaison violette. L'auteur conclut que la formation des produits colorés se fait par la migration des anions du sel solide suivie de la liaison des deux systèmes cycliques par le tellure et propose pour le sel (II) le nom « Donor » et pour le composé (I) le nom « Acceptor » (les liaisons pointillées sont certainement polaires).

Notons pour terminer que le di-bisulfate de phénoxy-tellurylium :

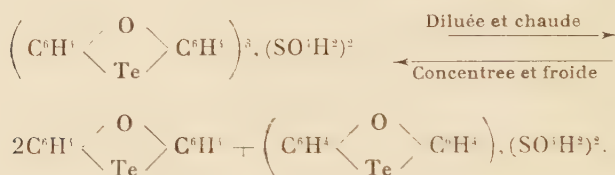


traité par l'acide acétique, forme une substance bronzée, d'abord regardée comme monohydrate de diphénoxytellurylium, mais qui est en réalité le dibisulfate de triphénoxytellurylium :



H.-D.-K. Drew (23).

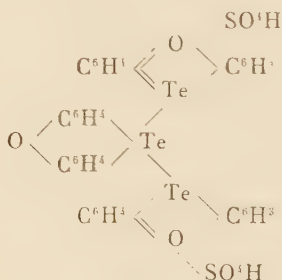
En solution diluée et chaude, ce dernier se dédouble, tandis qu'en solution concentrée, c'est l'inverse qui a lieu :

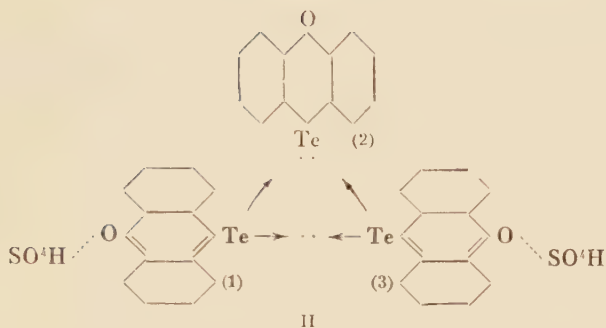


La formule proposée pour le di-bisulfate de triphénoxytellurylium est l'une des deux types :

I où les trois atomes de tellure sont liés en chaînes;

II où les trois atomes de tellure sont liés en anneau :





III. — Action des organo-magnésiens de Grignard sur les halogénures de tellure.

Dans cette partie ne figure vraiment que le nom d'un chimiste : K. Lederer qui, utilisant l'élégante méthode de Grignard fait connaître, par ses multiples publications, des tellurures, des tellurétines, des telluroniums très différents (pour ne citer que les principales familles); toutes ces études ayant comme base la réaction générale suivante :

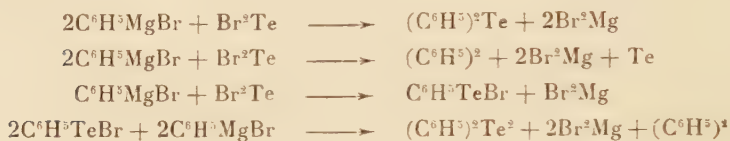


Evidemment, cette action des organo-magnésiens sur le Br^2Te gardera ses particularités suivant les cas, dont la longue exposition dans ces quelques pages serait impossible; nous tâcherons cependant de noter les plus importantes, nous intéressant surtout aux possibilités de synthèses nouvelles, ce qui est l'objet de cette introduction.



R étant un des radicaux de séries très variées et possédant quelquefois des substituants que nous verrons dans la suite.

Par action de Br^2Te sur le bromophényl magnésium, K. Lederer (24) obtient du tellure de diphenyle, ainsi que le ditellure de diphenyle, et du diphenyle. On explique la formation de ces corps par la suite des réactions :



Notons que par réduction de $(\text{C}^6\text{H}^5)^2\text{Te}^2$ en solution alcoolique par le sodium, l'auteur prépare le tellurophénol :



et par action de NO^3H sur $(\text{C}^6\text{H}^5)^2\text{Te}^2$ le nitrate de l'acide phényl tellurinique :



lequel, par traitement à NaOH donne l'acide phényl tellurinique libre :



Le tellure de di-p-toluène ($\text{p. CH}^3.\text{C}^6\text{H}^4$) ^2Te (25).

Le tellure de di-m-tolyl :



les tellures de xylyles substitués du type :



le tellure de dimésityle :



le tellurure de di-p-anisyle :



le tellurure de di-m-anisyle :



le tellurure de di-o-anisyle :



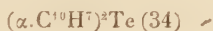
le tellurure de di-o-phénétyle :



le tellurure de di-p-phénétyle :

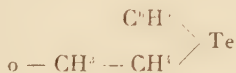


enfin le tellurure de di- α -naphtyle :



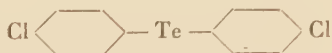
ont été préparés par K. Lederer, toujours au moyen de Br^2Te et des dérivés organo-magnésiens correspondants.

Un cas plus intéressant est la préparation du tellurure de phényl-o-tolyle (35) :

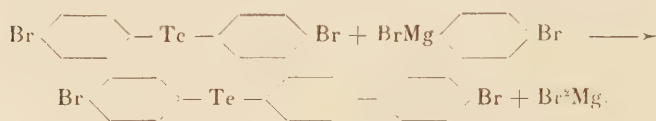


qui s'obtient en introduisant le tellurure de diphenyle di-bromé dans la solution de Grignard, préparée avec l'o-bromotoluène et le magnésium; on aboutit à un mélange : de tellurure de diphenyle, de tellurure de phényl-o-tolyle, ainsi qu'au dérivé dibromé de ce dernier.

Les combinaisons halogénées du tellure, substituées dans le noyau, ont pu être préparées également par cette méthode (36); en effet, le di-p-chloro-phényl tellure :



s'obtient par l'action du magnésien du p-chlorobromobenzène sur le Br^2Te ; et le dibromure de p-bromo-phényl-p'-bromo-diphényl tellure par la réaction suivante :

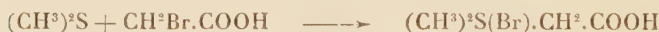


B. — LES TELLURÉTINES.

En laissant trois jours en contact le tellurure de diphényl avec le brom-acétate de méthyle, K. Lederer obtient l'éther méthylique du bromure de diphényle tellurétine :

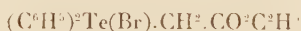


La réaction s'explique comme dans le cas du sulfure de diméthyle et de l'acide monobromacétique :



Braun et Letts (38).

L'éther éthylique :



a été préparé par Lederer de la même façon.

Le bromure de diphényle tellurétine α propionate de méthyle :

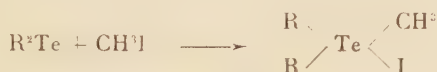


s'obtient en chauffant à 50° pendant huit jours l' α -bromopropionate de méthyle et le tellurure de diphényle. Toujours par ce même procédé une série plus compliquée de tellurétines a été synthétisée par K. Lederer.



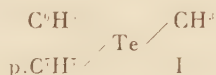
Spécifions que R R' R'' sont des radicaux aryliques ou aliphatiques; identiques ou différents.

1° Les tellurures aromatiques avec l'iodure de méthyle donnent plus ou moins facilement des iodures de méthyl-diaryl telluroniums (40); la réaction d'une façon générale s'écrit :



Il en est de même avec l'iodure d'éthyle $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$.

C'est encore par cette méthode que K. Lederer (41) a cherché à obtenir des combinaisons optiquement actives du tellure. En effet l'action de CH_3I sur le tellure de phényl et de p-tolyl a donné l'iodure de p-tolyl-phényl-méthyl-telluronium :

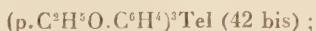


Remarquons que l'auteur n'a pas étudié les propriétés optiques de ces produits. Ces études n'ont été faites que plus tard (voir page 27).

Donc par cette méthode :



2° Par action des solutions de Grignard sur le tétrachlorure de tellure, K. Lederer (42) prépare les sels des triaryl-telluroniums; ainsi l'iodure de tri-m-xylyl-telluronium, l'iodure de tri-p-anisyl-telluronium, l'iodure de tri-p-phénétyl-telluronium :



l'iodure de tri-o-anisyl-telluronium :



ont été obtenus par cette méthode, donc $\text{R}=\text{R}'=\text{R}''$.

3° L'action de la solution de Grignard sur le dichlorure de diphényl-tellure a conduit Lederer aux sels de diphényl-aryl-telluronium (43 bis) suivant l'équation :



L'auteur prépare ainsi toute une série de telluroniums dans lesquels R'' est très varié : tolyl (o. m. p.), xylol (o. m. p.), anisyl (o. m. p.), phénétol (o. m.), α naphthol et mésityl, donc $\text{R}=\text{R}' \neq \text{R}''$.

D. — Notons enfin qu'à partir des dérivés dihalogénés des composés tellurés K. Lederer (44) prépare des corps plus compliqués. $(\text{C}^6\text{H}^5)^3\text{TeCl}^2$, par action de l'eau chaude est transformé en oxychlorure du type :



lequel, déshydraté, fournit du chloranhydride d'après :



même suite de réactions avec le dibromure de p. et o. tolyl telluronium.

Voici les trois réactions générales qui ont permis à quelques auteurs la synthèse de certaines séries de composés organiques du tellure; nous venons d'en donner un aperçu, en notant les points les plus saillants. Mais on trouve également dans la littérature chimique des réactions spéciales conduisant quelquefois aux combi-

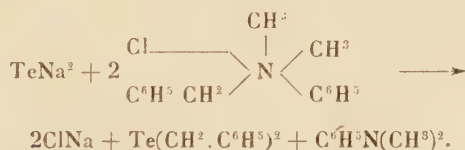
naisons organo-tellurées. Elles ne présentent que des cas isolés et nous les énumérerons très rapidement.

IV. — F. Wöhler et J. Dean (45) préparent le diméthyl-tellure par distillation de TeK^2 avec du sulfate de baryum et de méthyle $(\text{CH}^3\text{SO}^4)^2\text{Ba}$. Le di-éthyl-tellure se forme dans des conditions analogues.

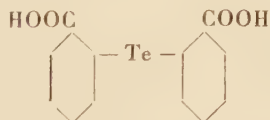
V. — L'action de TeNa^2 sur le chlorure de benzyle, ou mieux sur le leucotrope :



conduit L. Tschugajew et W. Chlopin (46) au tellure de dibenzyle.



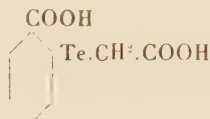
VI. — Dans le but de synthétiser le tellure indigo, F.-P. Mazza et E. Melchionna (47) font réagir un mélange de $\text{TeNa}^2 + \text{CO}^3\text{Na}^2$ sur une solution d'acide anthranilique diazoté; ils obtiennent ainsi le tellure de diphényle di-carboxylé (2-2') :



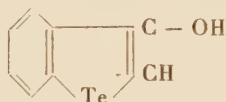
Ce dernier, par action de $\text{Zn} + \text{KOH}$ conduit à l'acide telluro-salicylique :



Mais la réduction en présence de chloracétate de soude donne :

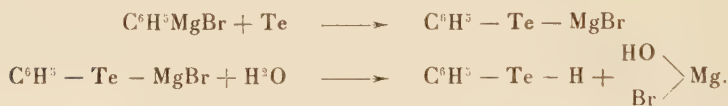


qui, chauffé avec de l'acétate de soude et de l'anhydride acétique, engendre le 3-oxytelluro-naphtène :

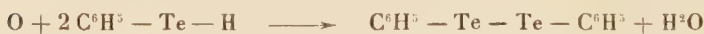


Le passage à l'indigo n'a pas été possible.

VII. — H. Giua et H. Cherchi (48) par action du tellure sur le bromophényl-magnésium obtiennent : du tellurophénol, du diphényl-ditellure et du diphényl-tellure. La formation de ces composés peut s'interpréter avec les équations suivantes :



Ces telluro-phénols s'oxydent facilement pour donner du diphényl-ditellure :



et celui-ci perd un atome de tellure pour donner le diphényl-tellure :

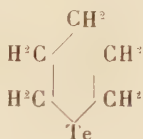


Avec le tellure et l'iodure de pyrrol-magnésien les produits obtenus sont visqueux, résineux, altérables à l'air.

VIII. — En faisant réagir le triphényl bismuth sur $\text{Te}(\text{CN})^2$, F. Challenger et A.-T. Peters et J. Melvy (49) ont obtenu le diphényl-ditellure :



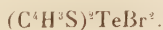
IX. — L'action du tellure d'aluminium Te^3Al^2 sur l' α -s-dibromopentane est assez compliquée, ce n'est qu'en terme final que G.-T. Morgan et H. Burgess (50) obtiennent le cyclo-telluro-pentane :



X. — G.-T. Morgan et F.-H. Burstall (51) en chauffant à 130° - 140° le di-iodure d' α - δ -tétraméthylène avec le tellure amorphe ont préparé le di-iodure du cyclo-telluro-butane :

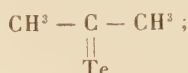


XI. — L'action du Br^2Te sur le bromure d' α -thiényle magnésium conduit E. Krause et G. Renwanz (52-53) au dibromure de di- α -thiényl-tellure :



XII. — R.-E. Lyons et E.-D. Scudder (54) ont transformé un certain nombre de cétones et telluro-cétones correspondantes par action de TeH^2 sur un mélange de la cé-

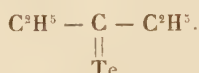
tone avec HCl concentré à 20°-25°. C'est ainsi qu'ils préparent la diméthyl-telluro-cétone :



l'éthyl-méthyl-tellurocétone :



et la diétyl-tellurocétone :



Le benzyle et la benzo-phénone n'ont pas pu être transformés en telluro-cétones correspondantes.

XIII. — En appliquant la réaction de Friedel et Krafft à $\text{SeO}^2 + \text{C}^6\text{H}^6$, R.-E. Lyons et W.-E. Bradt (55) tombent sur un mélange de :



La même opération faite sur $\text{TeO}^2 + \text{C}^6\text{H}^6$ n'a pas donné de résultats nets.

XIV. — F. Krafft et W. Vorster (56), F. Krafft et O. Steiner (57) par chauffage des sulfones avec le sélénium ont obtenu le séléniure correspondant avec déplacement de SO^2 :



Dans le cas du tellure, même avec le tellure reprecipité et amorphe, cette réaction est négative.

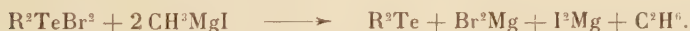
**Propriétés principales des dérivés organiques
du tellure.**

1° DÉRIVÉS DIHALOGÉNÉS. — La préparation des combinaisons tellurées par la méthode II (condensation au moyen de $\text{Cl}^{\text{IV}}\text{Te}$) fournit généralement ces dérivés dihalogénés. Par action directe des halogènes, le tellure fixe très rapidement deux atomes d'halogènes et on aboutit aux composés tétravalents du tellure de formule générale :

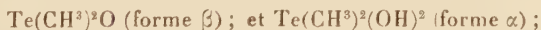


Le passage inverse (c'est-à-dire l'enlèvement des halogènes) s'effectue par une méthode de réduction variable suivant le cas :

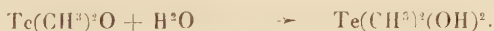
- a) au moyen de la poudre de Zn (*loc. cit.* 5);
- b) par le SO^3KH (58);
- c) par le métabisulfite de potasse $\text{S}^2\text{O}^2\text{K}^2$ (*loc. cit.*, 20);
- d) par le SO^3Na^2 (*loc. cit.*, 25);
- e) au moyen de CH^3MgI (*loc. cit.*, 32); la réaction s'explique :



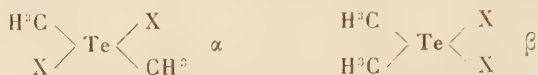
Constitutions. — La constitution des dérivés tétravalents du tellure a été discutée longuement entre les chimistes. R.-M. Vernon (59) suppose que l'oxyde de diméthyl-telluronium existe sous deux formes :



Les oxydes β traités par l'eau donnent les oxydes α :

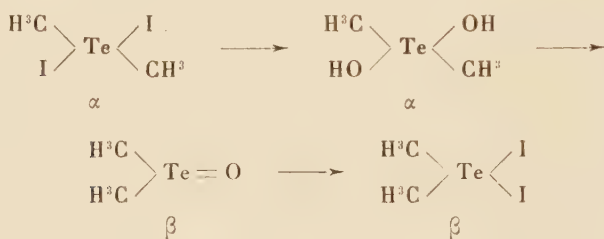


Traités par les hydrazides, ces deux bases conduisent à deux dérivés dihalogénés isomères représentés par :



La fixation des halogènes sur $(\text{CH}^3)_2\text{Te}$ donne toujours des dérivés dihalogénés α ; l'action d'une quantité limitée d' H^2O^2 fournit des bases α ; avec un excès de H^2O^2 et à chaud il se forme la base β . La base α perd de l'eau à 70° pour donner la base β .

Lorsqu'on évapore une solution d'une base α , celle-ci se transforme en base β , et cette base donne les dihalogénures β différents des dihalogénures α :

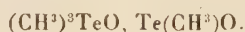


Vernon (60).

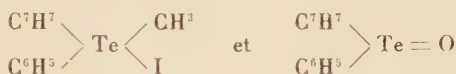
D'après H.-D.-K Drew (61), il n'y a pas d'isomérisie dans les dihalogénures de di-alcoyl-telluronium. Il est montré que les composés β ne sont pas des isomères de composés α , mais sont des substances complexes de mêmes formules empiriques, par exemple le di-iodure β de Vernon a la formule :



et la base β (correspondant au di-iodure β) est un anhydride mixte de formule :



Les études sur les dérivés isomères du tellure de diéthyle [F.-L. Gilbert et T.-M. Lowry (62)], sur le coefficient d'extinction, et de la conductibilité moléculaire des sels d' α et β de diméthyl-telluronium isomères (T.-M. Lowry, R.-R. Goldstein et F.-L. Gilbert (63)); sur la structure moléculaire des dérivés tétravalents du tellure (T.-M. Lowry et F.-L. Gilbert (64)]; enfin l'examen de l'activité optique des composés :



(préparés par K. Lederer).

conduisent Lowry, dans sa conférence à la Société chimique de France (65) aux conclusions suivantes :

a) Les composés tétravalents du tellure possèdent une configuration tétraédrique comme celle du soufre;

b) La double liaison des oxydes telluriques n'est pas symétrique et polaire, mais bien disymétrique et semi-polaire, précisément comme dans les sulfoxydes préparés en formes optiquement actives par Philipps

2° Par action de la soude diluée (*loc. cit.*, 27), ou par action de l'ammoniaque (*loc. cit.*, 30) sur les dihalogénures des composés organo-tellurés on arrive en général aux oxydes correspondants :



La réaction inverse (c'est-à-dire le traitement par les hydracides des tellurinones pour obtenir les dérivés dihalogénés) a été quelquefois effectuée.

3° L'oxydation du cyclo-telluro-pentane par H^2O^2 a conduit G.-T. Morgan et H. Burgess (*loc. cit.*, 50) à la tellurone correspondante :



Ce passage n'a pas été souvent réalisé.

4° Les composés organiques du tellure donnent des sels doubles avec les halogénures de mercure Cl^2Hg , Br^2Hg , I^2Hg (66); les chromates, les bichromates, les chloroplatinates et les picrates.

5° Les combinaisons organo-tellurées et spécialement leurs dérivés dihalogénés sont en général très peu solubles dans les solvants organiques; la plupart n'ont pas de point de fusion net, et sous l'action des alcalis concentrés, ou de la chaleur, se décomposent, souvent avec précipitation de tellure.

6° Le soufre et le sélénium agissent à chaud sur la phénoxy-tellurine en déplaçant le tellure; H.-D.K. Drew (67) obtient ainsi la phénoxythionine et la phénoxy-sélénine.

7° R.-E. Lyons et G.-C. Bush (*loc. cit.*, 2) préparent le tellurure d' α -dinaphtyle et ses dérivés dihalogénés; dans l'étude des propriétés de ces corps, les auteurs arrivent à la conclusion suivante :

La comparaison des points de fusion de ces composés entre eux et avec ceux des composés analogues du soufre ne montre pas de loi bien nette; il y a une certaine variation en fonction du poids atomique du métalloïde.

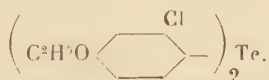
8° Notons également que les propriétés physiologiques de certains dérivés organiques du tellure ont été étudiées. Par exemple, l'administration interne des composés du tellure communique une odeur alliagée à l'air

expiré et à la peau. D.-V. Cow et W.-E. Dixon (68) étudient la toxicité de deux chlorures isomères de diméthyltellure.

Les auteurs concluent que leur action est entièrement différente, bien que tous deux soient excrétés dans l'air expiré sous forme de $\text{Te}(\text{CH}_3)_2$. Le dérivé α est relativement inactif. Contrairement au dérivé β qui est excitant, puis paralysant médullaire et, en outre, excitant spécifique des glandes surrénales.

9° Enfin F.-H. Burstall et S. Sugden (69) ont déterminé le parachor des composés suivants :

Telluridichlorure de diphényle $[\text{P}] = 547,3$; telluridichlorure de di-p-anisyle $[\text{P}] = 663,2$; tellurure de di-p-anisyle $[\text{P}] = 575,2$; tellurure de dichlorodiphénylène $[\text{P}] = 731,2$; phénoxytellurine $[\text{P}] = 452,9$; tellurure de di-p-phénylène $[\text{P}] = 723$; les résultats obtenus permettent d'attribuer au telluridichlorure de bis-p-phénylène de Morgan et Drew la formule suivante :



Le parachor trouvé pour le tellure est 79,4.

Nous venons de parcourir très brièvement l'histoire du tellure en chimie organique, essayant surtout de dégager les trois points suivants :

- 1° Les méthodes de synthèse employées;
- 2° Les séries étudiées;
- 3° Les propriétés de ces composés et par conséquent leurs applications ultérieures.

Vu la place du tellure dans la classification périodique des éléments, appartenant spécialement au second groupe des métalloïdes, un coup d'œil comparatif sur la chimie

organique de ceux-ci nous ouvre un vaste domaine d'activité; en effet, l'embarras du choix des sujets d'études, les essais de découvrir de nouvelles méthodes de synthèse et l'espoir d'obtenir des composés intéressants du point de vue application seront les premiers résultats de cet examen. Tant de produits intéressants ont été synthétisés dans le cas du soufre !

Notre attention se porta sur la série du tellure de diphénylène, composé analogue au sulfure de diphénylène, découvert en 1870 par Stenhouse (70), préparé par Schönberg (71) en déshydratant la diphényl-sulfinone au moyen de l'amidure de sodium avec un rendement de 25 pour cent.

Les patientes recherches de M. Courtot et de ses collaborateurs (72-73) améliorèrent cette méthode et, tout récemment, MM. Courtot et Kelner arrivèrent à un rendement de 39 pour cent en sulfure de diphénylène.

De plus, M. Courtot et plusieurs de ses élèves (74-75), en étudiant de nombreux dérivés halogénés, sulfonés, nitrés, hydroxylés et aminés du sulfure de diphénylène, ont apporté une contribution importante à la chimie de ce composé et corrélativement à la chimie du diphényle, le passage de l'une à l'autre série étant d'ailleurs réversible.

Cette déshydratation appliquée à la diphénylsélinone a conduit MM. Courtot et Motamédi (76) au sélénure de diphénylène avec un rendement satisfaisant.

La synthèse du tellure de diphénylène nous a paru intéressante, en particulier pour permettre l'étude comparative des diphényles pontés en ortho, ortho' par un élément métalloïdique du sixième groupe de la classification périodique, le tellure de diphénylène étant le dernier terme dont la connaissance restait à faire.

Notre travail sera divisé en six chapitres :

CHAPITRE PREMIER.

Essais de préparation du tellure de diphényle à partir des polytellures alcalins et du chlorure de diazo-benzène. Préparation du diphényl-mercure par action de l'amalgame de sodium sur le bromobenzène. Obtention du tellure de diphényle par substitution du mercure par le tellure dans le diphényl-mercure.

Préparation du dibromure de tellure de diphényle et transformation de ce dernier en diphényl-tellurinone.

CHAPITRE II

Comportement de la diphényl-tellurinone vis-à-vis de l'amidure de sodium dans les milieux benzénique et xylénique. Traitements des produits solubles dans le xylène. Etude du résidu solide insoluble dans ces solvants. Hydrolyse. Essai d'explication de cette réaction. Action de la quinoléine sur le dibromure de tellure de diphényle dans différentes conditions de température et de pression. Formation de dichlorure de tellure de diphényle. Interprétation de ces faits. Essai de cyclisation du dibromure de tellure de diphényle par le chlorure d'aluminium.

Action du tellure sur la diphénylène-sulfone.

CHAPITRE III

Préparation de l'o-o' dinitrodiphényle. Réduction de ce composé en o-o' diaminodiphényle. Transformation de ce dernier en o-o' dibromodiphényle.

Etude de l'action de l'amalgame de sodium à 1 % et à 2,7 % sur l'o-o' dibromodiphényle. Obtention d'un composé mercuré. Essais d'explication de cette réaction. Traitement du composé mercuré par le tellure. Obtention du tellure de diphénylène. Explication de ces résultats.

CHAPITRE IV

Synthèse du chloromercuro-2 diphényle à partir de l'ami-
no-2-diphényle. Remarque sur cette préparation. Essais de
cyclisation du chloromercuro-2-diphényle :

- 1° sous l'influence de la chaleur;
- 2° par action du chlorure d'aluminium.

Action du tellure sur ce composé mercuré. Formation de
dérivés tellurés. Interprétation de la réaction.

Appendice : Microdosage du tellure. Semi-microdosage
du mercure, du carbone et de l'hydrogène. Remarques sur
ces dosages. Dosage des halogènes. Dosage des halogènes
dans les composés tellurés.

CHAPITRE V

Préparation du tétrabromure de tellure. Action de ce
composé sur le diphényle. Obtention du dibromure de tel-
lure de diphénylène et du 4-4' dibromo diphényle. Re-
marques sur cette opération. Passage du dibromure de tel-
lure de diphénylène à la diphénylène tellurine, au di-
chlorure de tellure de diphényle et au tellure de di-
phénylène.

CHAPITRE VI

Préparation du tétrachlorure de tellure. Action de la cha-
leur sur un mélange de $\text{Cl}^{\text{I}}\text{Te}$ et de diphényle. Accès au
dichlorure de tellure de diphénylène. Etude de l'action
réductrice du métabisulfite de potassium sur le dichlorure
de tellure de diphénylène. Passage au tellure de diphé-
nylène. Démonstration de la formule de ce dernier par trans-
formation en sulfure de diphénylène. Oxydation du sulfure
de diphénylène obtenu en diphénylène sulfone. Préparation
du dibromure de tellure de diphénylène et de la diphé-
nylène tellurine.

Conclusion.

Ce travail, dont le thème nous a été fourni par M. le professeur Courtot, a été entièrement effectué dans son laboratoire, sous sa haute et bienveillante direction.

Que notre cher Maître veuille bien trouver ici l'expression de notre vive gratitude pour les nombreux conseils qu'il n'a cessé de nous prodiguer et pour la sollicitude toute paternelle qu'il nous a témoignée toujours.

Nous tenons à exprimer notre reconnaissance à M. Travers, directeur de l'Ecole Supérieure des Industries Chimiques, pour l'accueil qu'il nous a réservé.

Nous prions MM. les professeurs Bourion et Laffitte d'agréer nos remerciements pour avoir bien voulu accepter d'être président et membre de notre jury d'examen.

Merci enfin à nos camarades de laboratoire, MM. Chaix, Benaïm, Zwilling et de Rochebouët, pour les multiples services rendus.

BIBLIOGRAPHIE DE L'INTRODUCTION

- (1) M.-M. KRAFFT et LYONS. — *B*, 27 (1894), 1769.
- (2) R.-E. LYONS et G.-C. BUSH. — *Am. Chem. Soc.*, 30 (1908), 831-836.
- (3) F. ZEISER. — *B*, 28 (1895), 1670.
- (4) E. RUST. — *B*, 30 (1897), 2828-2834.
- (5) E. ROHRBAECH. — *A*, 315 (1901), 10.
- (6) G.-T. MORGAN et H.-D.-K. DREW. — *Ch. Soc.*, 121 (1922), 922-940.
- (7) G.-T. MORGAN et H.-G. REEVES. — *Ch. Soc.*, 123 (1923), 444-452.
- (8) G.-T. MORGAN et H.-D.-K. DREW. — *Ch. Soc.*, 125 (1924), 731-754.
- (9) G.-T. MORGAN et E. HOLMES. — *Ch. Soc.*, 125 (1924), 760-765.
- (10) G.-T. MORGAN et R.-W. THOMASSON. — *Ch. Soc.*, 125 (1924), 745-759.
- (11) G.-T. MORGAN et H.-D.-K. DREW. — *Ch. Soc.*, 125 (1924), 1601-1607.
- (12) G.-T. MORGAN et C.-J.A. TAYLOR. — *Ch. Soc.*, 127 (1925), 797-806.
- (13) G.-T. MORGAN et F.-J. CORBY. — *Ch. Soc.*, 127 (1925), 2611-2625.
- (14) G.-T. MORGAN et O.-C. ELVINS. — *Ch. Soc.*, 127 (1925), 2625-2632.
- (15) G.-T. MORGAN et H.-D.-K. DREW. — *Ch. Soc.*, 127 (1925), 531-538.
- (16) G.-T. MORGAN et H. BURGESS. — *Ch. Soc.* (1929), 1103-1106.
- (17) G.-T. MORGAN et H.-D.-K. DREW. — *Ch. Soc.*, 127 (1925), 2307-2315.

- (18) G.-T. MORGAN et R.-E. KELLET. — *Ch. Soc.*, 129 (1926), 1080-1088.
- (19) G.-T. MORGAN et H. BURGESS. — *Ch. Soc.* (1929), 2214-2219.
- (20) H.-D.-K. DREW. — *Ch. Soc.*, 129 (1926), 223-231.
- (21) H.-D.-K. DREW et R.-W. THOMASSON. — *Ch. Soc.*, 131 (1927), 116-125.
- (22) H.-D.-K. DREW. — *Ch. Soc.*, 129 (1926), 3054-3071.
- (23) H.-D.-K. DREW. — *Ch. Soc.*, 133 (1928), 506-510.
- (24) K. LEDERER. — *B.*, 48 (1915), 1345-1350.
- (25) K. LEDERER. — *B.*, 48 (1915), 2049-2054.
- (26) K. LEDERER. — *B.*, 49 (1916), 1071-1076.
- (27) K. LEDERER. — *B.*, 49 (1916), 334-344.
- (28) K. LEDERER. — *B.*, 49 (1916), 345-349.
- (29) K. LEDERER. — *B.*, 49 (1916), 1076-1082.
- (30) K. LEDERER. — *B.*, 52 (1919), 1989-1992.
- (31) K. LEDERER. — *B.*, 53 (1920), 712-716.
- (32) K. LEDERER. — *B.*, 49 (1916), 2532-2538.
- (33) K. LEDERER. — *B.*, 50 (1917), 238-243.
- (34) K. LEDERER. — *B.*, 49 (1916), 2663-2666.
- (35) K. LEDERER. — *B.*, 53 (1920), 1674-1680.
- (36) K. LEDERER. — *B.*, 49 (1916), 2002-2005.
- (37) K. LEDERER. — *B.*, 46 (1913), 1358-1362.
- (38) BRAUN et LETTS. — *J.* (1878), 681.
- (39) K. LEDERER. — *B.*, 46 (1913), 1810-1812.
- (40) K. LEDERER. — *A.*, 399 (1913), 260-274.
- (41) K. LEDERER. — *B.*, 49 (1916), 1615-1622.
- (42) K. LEDERER. — *B.*, 49 (1916), 1385-1389.
- (42 bis) K. LEDERER. — *B.*, 49 (1916), 2529-2531.
- (43) K. LEDERER. — *B.*, 53 (1920), 2342-2346.
- (43 bis) K. LEDERER. — *B.*, 53 (1920), 1430-1444.
- (44) K. LEDERER. — *A.*, 391 (1912), 326-347.
- (45) F. WOHLER et J. DEAN. — *A.*, 93 (1855), 233.
- (46) L. TSCHUGAJEW et W. CHLOPIN. — *B.*, 47 (1914), 1269-1275.

- (47) F.-P. MAZZA et E. MELCHIONNA. — *Rend. Accd. Scienz. Fisich. Mat. Napoli*, 3a, 34 (1929), 54-59.
- (48) M. GIUA et H. CHERCHI. — *Gaz. Chim. Ital.*, 50 (1920), 362-378.
- (49) F. CHALLENGER et A. THARNTON PETERS et J. MELVY. — *Chem. Soc.* (1926), 1648-1655.
- (50) G.-T. MORGAN et H. BURGESS. — *Chem. Soc.*, 133 (1928), 321-329.
- (51) G.-T. MORGAN et F.-H. BURSTALL. — *Chem. Soc.* (1931), 180-184.
- (52) E. KRAUSE et G. RENWANZ. — *B.*, 62 (1929), 1710-1716.
- (53) E. KRAUSE et G. RENWANZ. — *B.*, 65 (1932), 777-784.
- (54) R.-E. LYONS et E.-B. SCUDDER. — *B.*, 64 (1931), 530-532.
- (55) R.-E. LYONS et W.-E. BRADT. — *B.*, 60 (1927), 60-63.
- (56) F. KRAFFT et W. VORSTER. — *B.*, 26 (1893), 2817.
- (57) F. KRAFFT et O. STEINER. — *B.*, 34 (1901), 560.
- (58) G.-T. MORGAN et A.-E. RAWSON. — *J. Soc. Chem. Ind.*, 44 (1925), 462-463.
- (59) R.-M. VERNON. — *Chem. Soc.*, 117 (1920), 889-898.
- (60) R.-M. VERNON. — *Chem. Soc.*, 117 (1920), 86-96.
- (61) H.-D.-K. DREW. — *Chem. Soc.* (1929), 560-569.
- (62) F.-L. GILBERT et T.-M. LOWRY. — *Chem. Soc.*, 133 (1928), 3179-3189.
- (63) T.-M. LOWRY, R.-R. GOLDSTEIN et F.-L. GILBERT. — *Chem. Soc.*, 133 (1928), 307-321.
- (64) T.-M. LOWRY et F.-L. GILBERT. — *Chem. Soc.* (1929), 2076-2091.
- (65) T.-M. LOWRY. — *Bull.*, 45 (1929), 1053.
- (66) K. LEDERER. — *B.*, 48 (1915), 1422-1425.
- (67) H.-D.-K. DREW. — *Chem. Soc.*, 133 (1928), 511-524.
- (68) D.-V. COW et W.-E. DIXON. — *Journ. of Physiol.*, 56 (1922), 42-52.
- (69) F.-H. BURSTALL et S. SUGDEN. — *Chem. Soc.* (1930), 229-234.
- (70) STENHOUSE. — *A.*, 156 (1870), 332.
- (71) SCHÖNBERG. — *B.*, 56 (1923), 2275 et *D. R. P.*, 426476 (C., 1926. I. 2840).

- (72) Ch. COURTOT, L. NICOLAS et TCHANG-HANG-LIANG. — *C. R.*, 186 (1928), 1264.
 - (73) Ch. COURTOT, M. CHAIX et L. NICOLAS. — *C. R.*, 194 (1932), 1660.
 - (74) Ch. COURTOT, M. CHAIX et I. KELNER. — *C. R.*, 194 (1932), 1837.
 - (75) Ch. COURTOÏ et I. KELNER. — *C. R.*, 198 (1934), 2003.
 - (76) Ch. COURTOT et A. MOTAMÉDI. — *C. R.*, 199 (1934), 539.
-

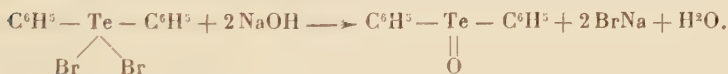
CHAPITRE PREMIER

- I. — *Essais de préparation du diphényl-tellure à partir des polytellures alcalins et du chlorure de diazo-benzène.*
 II. — *Préparation du diphényl-tellure en partant du diphényl-mercure.*
-

REMARQUE. — Le but est d'arriver à la diphényl tellurine; la littérature chimique nous indique une seule voie pratique : en effet, le tellure de diphényle fixe rapidement deux atomes de brome avec un rendement quantitatif :



et ce dernier, traité par de la soude à 5 %, conduit à la diphényl tellurine, également avec un rendement quantitatif :



I

R. Lesser et R. Weiss (1) et plus tard A. Schœller (2) préparaient le sélénure de diphényle par la réaction suivante :



(1) *B.*, 47 (1914), 2521.

(2) *B.*, 52 (1919), 1518.

Ce dernier auteur indique un rendement de 80 % en séléniure de diphényle. MM. Courtot et Motamédi (3) arrivent par cette méthode à un rendement de 93 %.

Reprenant ces opérations dans le cas du tellure, nous procéderons tout d'abord exactement suivant les indications de ces auteurs.

Préparation du diazo d'aniline.

Dans un ballon de 250 cc. à deux tubulures latérales, muni d'un système d'agitation mécanique, d'un thermomètre à zéro relevé, et d'une ampoule à brome, on chauffe 50 cc. d'eau à l'ébullition, et tout en agitant on verse en mince filet 9,3-9,5 gr. (1/10 mol.) d'aniline. Il se produit ainsi une émulsion de l'aniline dans l'eau. On ajoute alors 25 cc. (environ 2,25 mol.) d'acide chlorhydrique concentré du commerce. La masse est refroidie jusqu'à 15°, ce qui nous permet d'obtenir de très fins cristaux de chlorhydrate d'aniline. Puis, au moyen d'un mélange réfrigérant (sel et glace) entourant le ballon, on fait descendre la température à l'intérieur au voisinage de 0°.

En continuant à agiter, on laisse tomber goutte à goutte, en évitant une élévation de température au delà de 3° à 4°, une solution de 7 gr. (environ 1/10 mol) de nitrite de soude dans 15 cc. d'eau.

Préparation du polytellure de potassium.

Nous avons effectué plusieurs essais :

a) Dans une petite capsule de 200 cc. à fond rond, nous mélangeons intimement 25,4 gr. (1/5 d'atome) de tellure finement pulvérisé (tamis 120) (*) avec 25 gr. de potasse

(3) Thèse d'université Nancy 1936.

(*) Le tellure employé dans ce travail est toujours réduit en poudre et passé au tamis 120.

réduite en poudre (à défaut on peut prendre de la potasse en pastilles).

Le mélange est chauffé à feu nu jusqu'à fusion complète (180°-200°). On obtient ainsi une pâte de couleur noire violacée à chaud, qui devient presque noire par refroidissement; nous la reprenons alors par de l'eau froide et nous constatons que presque tout le tellure précipite.

REMARQUE. — Ce résultat était à prévoir, car une des méthodes d'extraction du tellure consiste à faire la fusion alcaline du minerai et à précipiter le tellure par un courant d'air.

b) Un deuxième essai est fait dans les mêmes conditions jusqu'à la fusion potassique, mais la dissolution du gâteau obtenu dans de l'eau bouillie et chargée d'azote nous conduit également à une précipitation de tellure. La deuxième remarque à retenir c'est qu'il y a déjà séparation du tellure lors du refroidissement du produit de la fusion alcaline.

c) Dans cette opération nous effectuons la fusion dans une atmosphère d'azote (désoxygéné et sec), et nous dissolvons le produit obtenu dans de l'eau bouillie et chargée d'azote; après la filtration du tellure précipité, nous avons une solution violette. Remarquons que dans cette dernière fusion, sur 25 gr. du tellure employé, nous filtrons 20,5 gr. de tellure, donc 4,5 gr. de tellure ont passé dans la solution.

A titre d'essai qualitatif, nous la traitons comme suit :

Action du diazobenzène sur le polytellurure de potassium.

Dans un ballon muni d'un agitateur mécanique, d'une ampoule à brome, d'un thermomètre à zéro relevé, nous versons avec précaution la solution violette obtenue pré-

cédemment, tout en envoyant dans le ballon de l'azote désoxygéné; nous refroidissons alors le ballon par un mélange de glace et de sel jusqu'à $0^{\circ} + 2^{\circ}$, puis nous versons goutte à goutte la solution du diazo en agitant fortement. On observe un grand dégagement d'azote; après que tout le diazo est ajouté, nous agitions encore une demi-heure, nous laissons reposer pendant 1-2 h. puis nous essorons.

Sur le filtre, il reste du tellure métalloïdique englobé dans des produits organiques brun-rouge; nous lavons à l'éther jusqu'à ce que l'éther passe incolore.

La partie aqueuse est extraite plusieurs fois à l'éther celui-ci est mélangé avec de l'éther provenant du traitement de la partie solide. On sèche sur chlorure de calcium; après filtration, une distillation à la pression ordinaire enlève tout l'éther; il reste au fond du rectificateur un produit noir, épais, organique et telluré, que, malgré un vide de 15 mm., nous n'arrivons pas à distiller. En insistant, il se décompose. Les essais de cristallisation dans les différents solvants : éther, alcool, benzène, xylène, acétone et chloroforme ne nous donnent qu'une masse toujours épaisse et visqueuse.

Le tellure restant sur le filtre est débarrassé de la partie organique par lavage au chloroforme chaud, nous récupérons ainsi 3,5-4 gr. de tellure.

REMARQUE. — Nous espérons que dans ce traitement la décomposition du diazobenzène et du polytellurure de potassium nous donnerait des résultats positifs, mais, comme nous venons de le voir, à cause sans doute de la grande sensibilité des tellurures alcalins aux traces d'air et d'oxygène, on finit par observer la précipitation presque intégrale du tellure, puisque, sur les 25 gr. du tellure mis en œuvre, nous les récupérons à 1 gr. près à l'état métalloïdique.

Dans le même sens nous avons tenté un dernier essai au moyen de tellure de magnésium, nous préparons ce produit suivant la méthode de MM. Berthelot et Fabre (4). L'appareil utilisé est un tube infusible de 75 cm. de long et 2 cm. de diamètre contenant un mélange de tellure et de magnésium; l'opération se fait dans une atmosphère d'hydrogène débarrassé des traces d'oxygène par passage dans des laveurs contenant de l'hydrate manganeux, et séché sur de l'acide sulfurique concentré. Nous chauffons alors au moyen d'un four électrique le mélange de tellure et de magnésium (le contrôle de température se fait au moyen d'un couple thermo-électrique placé entre le tube et le four). La réaction a lieu vers 500°, quelquefois avec une légère explosion. Au bout d'une à deux heures de chauffage, on obtient un produit blanc, pulvérulent; après le refroidissement, nous le dissolvons dans de l'eau bouillie et chargée d'azote.

Nous traitons comme précédemment cette solution par le diazobenzène; nous n'observons qu'une précipitation du tellure.

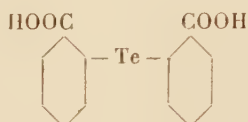
Notons en passant que l'obtention du tellure de Mg pur est assez délicate. Nous ne sommes pas arrivé toujours à une attaque intégrale du Mg, et il arrive aussi que le tellure se sublime en partie aux parois du tube.

Quoi qu'il en soit, nous avons récupéré tout le tellure mis en œuvre.

REMARQUE. — D'après ces essais, nous dirons que la réaction de A. Schœller (*loc. cit.*, 2) appliquée telle quelle, et même avec les quelques modifications que nous venons de voir, ne donne pas de résultats positifs dans le cas du tellure; cependant, en prenant des précautions

(4) A. Ch., [6]. 14, 103 (1888).

plus poussées dans tous les stades de la réaction (voire même le diazo exempt de traces d'O), celle-ci peut sans doute conduire au tellurure de diphényle, puisque F.-P. Mazza et E. Melchionna (5), en faisant réagir TeNa^2 pur [préparé par la méthode de Hugot (6)] sur l'acide anthranilique diazoté, ont obtenu le diphényltellure dicarboxylé (2-2') :



Mais nous ne croyons pas que ce soit là une méthode pratique pour la synthèse du tellurure de diphényle.

II

Nos tentatives pour appliquer la réaction de A. Schœller (si souple dans le cas du sélénium) ayant échoué, nous avons cherché dans la littérature chimique un moyen simple pour arriver au tellurure de diphényle, qui se présente comme matière première de notre étude; il a été déjà préparé :

1° par K. Lederer (7) qui fait réagir Br^2Te sur le bromophénylmagnésium; on tombe sur un mélange de :



et les rendements ne sont pas indiqués.

(5) Rend Acced Scienze Fisich, Mat Napoli, Série 3 a, 34, 54-59. 1929.

(6) CR., 129 (1899), 388.

(7) B., 48 (1915). 1345-1350.

2° M. Giua et H. Cherchi (8) en faisant réagir le tellure sur le bromophénylmagnésium, obtiennent :



(Voir la théorie de ces deux réactions à l'introduction, page 22.)

3° Nous avons préféré appliquer la méthode de MM. Krafft et Lyons (9), qui consiste à traiter le diphénylmercure par le tellure; cette méthode, bien qu'indirecte, permet d'obtenir le diphényltellure avec un rendement de 70 %. Elle exige en premier lieu la préparation du diphénylmercure; notons que ce dernier est accessible suivant la méthode de E. Dreher et R. Otto (10) qui traitent le bromobenzène par l'amalgame de sodium. Ces auteurs indiquent que la remarque de Frankland et Duppa (11) qui consiste à employer l'acétate d'éthyle comme catalyseur dans le cas de la préparation du mercure éthyle, facilite également la décomposition du $\text{C}^6\text{H}^5\text{Br}$ sous l'action de l'amalgame de sodium.

Nous n'insisterons pas sur la préparation du bromobenzène, qui est aujourd'hui un produit industriel.

Préparation de l'amalgame de sodium.

Nous chauffons doucement 100 gr. de mercure dans un creuset en terre, et nous y introduisons peu à peu 3 gr. de sodium en petits morceaux. Après chaque addition de Na, il se produit des projections et la température s'élève. Il faut donc recouvrir le creuset d'un verre

(8) *G.*, 50 (1920), 362-378.

(9) *B.*, 27 (1894), 1769.

(10) *A.*, 153-154 (1870) 93.

(11) *A.*, 129-130 (1864), 104.

de montre et dès la première addition de Na, éteindre la flamme; la réaction se poursuit d'elle-même; quand tout le sodium est introduit, nous laissons refroidir; on a ainsi un amalgame solide à 2,7 %.

Préparation du diphénylmercure.

Sa formation s'explique par l'équation suivante :



MODE OPÉRATOIRE. — Dans un ballon de 500 cc., à fond rond, soigneusement séché, surmonté d'un réfrigérant ascendant, nous introduisons 200 gr. d'amalgame de sodium à 2,7 %, nous y ajoutons 40 gr. de bromobenzène pur et sec, 30 cc. de xylène anhydre et 4 gr. d'acétate d'éthyle également anhydre; ce mélange est chauffé à l'ébullition dans un bain d'huile; après quelques heures de chauffage, nous ajoutons encore une quantité de benzène anhydre (afin de dissoudre le diphénylmercure formé). Au total le chauffage dure sept heures. Nous laissons refroidir; le ballon contient alors : du mercure libre, du bromure de sodium, du diphénylmercure et les solvants. Nous essorons sur une essoreuse chauffée (car le diphénylmercure cristallise); nous lavons la masse solide plusieurs fois avec du benzène chaud; cette solution refroidie laisse cristalliser déjà une quantité de diphénylmercure que nous séparons; les eaux mères soumises à une distillation sous vide pour chasser le benzène et le bromobenzène laissent cristalliser une deuxième quantité de diphénylmercure moins pur.

La purification se fait par plusieurs cristallisations dans le benzène; mais pour enlever toute trace de bromure de sodium, nous finissons la cristallisation dans l'alcool absolu, nous obtenons ainsi 19 gr. de diphénylmercure fondant à $124^{\circ}5$ (les auteurs indiquent F : 122°), complètement blanc et très bien cristallisé.

REMARQUE. — Au point de vue technique, l'essorage du diphénylmercure à chaud, en opérant sur de petites quantités, est assez commode, mais comme nous avons besoin de grosses quantités de diphénylmercure (par exemple une opération portait sur 2.100 gr. de mercure, 420 gr. de bromobenzène et 300 cc. de xylène) l'essorage est extrêmement difficile et long; on pourrait penser agir dans le sens de dilution du milieu : ajouter plus de benzène pour empêcher la cristallisation du diphénylmercure pendant l'essorage; mais il est à noter que le BrNa dispersé dans le benzène et le xylène, mélangé avec les pellicules qui se forment au cours de la préparation, colle au fond de l'essoreuse et rend l'opération pénible.

L'eau n'ayant pas d'action sur le diphénylmercure, il est naturel de se débarrasser de BrNa en le dissolvant dans l'eau. Alors, une fois la réaction terminée, nous agissons le tout dans un décanteur avec de l'eau; il se forme trois couches que nous traitons comme suit :

1° La couche de mercure, que nous décantons facilement;

2° La couche aqueuse, qu'une fois décantée nous extrayons plusieurs fois au benzène.

3° La couche xylénique et benzénique, ajoutée au benzène provenant de précédents lavages, séchée sur chlorure de calcium, filtrée, est soumise à la distillation sous vide; on sépare ainsi le diphénylmercure que nous

purifications par les mêmes solvants. Il est intéressant d'observer qu'on gagne ainsi au point de vue de la durée et de la facilité de l'opération, et le rendement n'en est pas amoindri.

Propriétés du diphénylmercure.

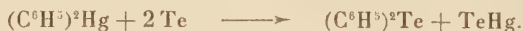
La solution benzénique, par refroidissement laisse cristalliser des aiguilles blanches légèrement jaunâtres; le diphénylmercure est insoluble dans l'eau, soluble dans le chloroforme, le sulfure de carbone, plus difficilement soluble dans l'éther, peu soluble dans l'alcool à froid, plus soluble à chaud, peut se sublimer; il est entraînable à la vapeur d'eau, distille à $> 300^{\circ}$ en se décomposant partiellement en $\text{Hg}, \text{C}^6\text{H}^6, (\text{C}^6\text{H}^5)^2, \text{C}$.

Préparation du tellure de diphényle.

MM. Krafft et Lyons (*loc. cit.*, 9) en faisant réagir le Cl^2Te (préparé par action du tellure sur Cl^4Te) et le diphénylmercure, observent la formation de chlorobenzène et de tellure de mercure :



On peut déjà conclure de cette réaction que le tellure déplace le mercure. Ils ont soumis ensuite le diphénylmercure à l'action directe du tellure métalloïdique, et c'est par cette dernière opération qu'ils obtiennent le tellure de diphényle avec un rendement de 70 % :



MÔDE OPÉRATOIRE. — Nous chauffons dans un tube scellé, pendant 5 à 6 heures, à 200° - 230° , 25 gr. de diphénylmercure intimement mélangé avec 17,5 gr. de tellure

finement pulvérisé; suivant les indications des auteurs, nous avons eu le soin, une fois les produits introduits, de remplir le tube de CO^2 .

Le chauffage terminé, nous laissons refroidir; on a une masse cristalline noire, mélangée avec une huile brune épaisse; nous l'extrayons, après ouverture du tube, plusieurs fois par de l'éther, nous filtrons et, par des lavages répétés de la partie solide sur le filtre, l'éther passe finalement incolore; toutes ces fractions éthérées sont réunies, séchées sur chlorure de calcium, la solution éthérée, filtrée, est soumise à la distillation. Après le départ de l'éther, on a au fond du rectificateur une huile jaune brune; elle passe sous 20 mm. à 198° - 200° . On sépare ainsi du tellure de diphényle assez pur; il y a toujours du diphénylmercure entraîné. Les auteurs indiquent d'ajouter dans le rectificateur un peu de tellure lors de la distillation. Après quelques rectifications, nous obtenons 12 gr. de tellure de diphényle pur. C'est une huile jaune clair; notons que malgré des distillations répétées, nous ne sommes pas arrivé à obtenir le diphényltellure incolore; il est très soluble dans l'éther, insoluble dans l'eau, soluble dans la plupart des solvants organiques.

REMARQUE. — Nous avons besoin de grosses quantités de tellure de diphényle. Comme nous venons de le voir, chaque opération en tube scellé ne nous permettait pas d'obtenir plus de 12 gr. de tellure de diphényle.

La première idée était d'opérer dans un autoclave; c'est ainsi que nous avons mis en contact 175 gr. de diphénylmercure avec 122,5 gr. de tellure dans un autoclave d'un litre de capacité, émaillé intérieurement et rempli de CO^2 . Le chauffage est assuré au moyen d'un four électrique; nous opérons dans les mêmes conditions

de temps et de température que dans le tube scellé (nous avons eu le soin de vérifier avant l'opération la température du four et celle de l'intérieur de l'autoclave). Avec un rendement de 70 % on devait obtenir à peu près 100 gr. de tellurure de diphényle, mais nous n'en obtenons que 56 gr. Rendement 40 %. Nous attribuons la cause de la baisse du rendement au mauvais contact des produits. En effet, la réaction ayant lieu à 200°, et le diphénylmercure fondant à 124°5, le tellure peut se séparer de la masse et rester au fond de l'autoclave. Nous avons vérifié cette hypothèse par la suite.

Comme lors de l'ouverture des tubes scellés, il n'y avait aucune pression, nous avons essayé de prendre simplement un ballon à quatre tubulures, muni d'un réfrigérant, d'un agitateur mécanique, d'un thermomètre, et d'opérer à la pression ordinaire; nous montons ainsi un appareil chauffé au bain de limaille de fer, nous envoyons bulle à bulle du CO^2 sur le mélange intime du diphénylmercure et du tellure; ce gaz se dégage à travers le réfrigérant; la réaction marche régulièrement et, après six heures de chauffage, par un traitement analogue nous séparons le tellurure de diphényle; le rendement est normal.

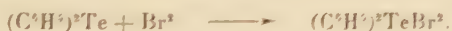
Nous avons pensé qu'en opérant dans une atmosphère d'azote, et en agissant sur le facteur temps de chauffage, nous aurions peut-être un meilleur rendement; plusieurs essais ont été faits dans ce sens. C'est ainsi qu'en dernier lieu nous opérons de la façon suivante :

Dans un ballon à quatre tubulures monté comme précédemment et traversé par de l'azote (désoxygéné et séché par passage dans des laveurs à hydrate manganoux et à acide sulfurique) nous mettons en contact 75 gr. de diphénylmercure avec 53 gr. de tellure libre; nous chauffons tout en agitant 2 à 3 heures à 230°; le

ballon refroidi, la masse traitée comme d'habitude, après deux rectifications de l'huile, nous donne 45 gr. de tellurure de diphényle. Rendement : 75 %. Bien qu'après ces modifications le rendement ne subisse pas une grande augmentation, l'opération dans un ballon à pression normale nous paraît infiniment plus commode et nous permet de préparer facilement de grandes quantités de diphényltellure.

Préparation du dibromure de diphényltellure.

L'opération se fait suivant les indications de MM. Krafft et Lyons (*loc. cit.*, 3). Dans un ballon muni d'un agitateur, nous mettons 50 gr. de tellurure de diphényle en solution dans de l'éther anhydre. Le ballon est refroidi extérieurement par de la glace pilée; au moyen d'une ampoule à brome, nous laissons couler goutte à goutte du Br.; la réaction est énergique et instantanément il précipite une poudre jaune citron; nous continuons à ajouter le brome jusqu'à ce que l'éther soit coloré en rouge par l'excès de brome. L'opération terminée, nous essorons, lavons à l'éther pour enlever les traces de brome libre; le produit ainsi obtenu pèse 75 gr.; la réaction de fixation du brome est donc quantitative :



Le dibromure de diphényltellure est une poudre cristalline très fine, d'une couleur jaune citron pâle F. : 202°-203°5; il est sensible à l'action prolongée de l'eau. Il est très peu soluble dans le sulfure de carbone, même à chaud. C'est pourtant le meilleur solvant pour la recristallisation du dibromure de diphényltellure.

Préparation de la diphényltellurinine.

Par traitement à la soude à 5 %, le dibromure de diphényltellure se transforme intégralement en diphényltellurinine :



L'opération s'effectue dans une capsule en porcelaine. On malaxe le dibromure de diphényltellure avec un excès de soude à 5 %, peu à peu la couleur du mélange change et devient blanche. Pour compléter cette transformation, on chauffe la capsule au bain-marie à 50°, tout en agitant. La réaction terminée, nous essorons, nous lavons une seule fois à l'eau afin d'enlever la majeure partie de la soude qui souille la diphényltellurinine. Après séchage dans un siccateur, sous vide, nous purifions le produit par dissolution dans le xylène chaud. On élimine ainsi le BrNa. Le xylène distillé, la diphényltellurinine cristallise en fines aiguilles blanches.

PROPRIÉTÉS. — Elle fond au-dessus de 185° en se décomposant. Elle est soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther et l'éther de pétrole; très peu soluble dans le benzène à chaud. Par action des acides bromhydrique et chlorhydrique, on fait le dibromure et le dichlorure de tellure de diphényle. Notons que par réduction à l'ammoniacque et au Zn, dans le milieu eau-alcool, la diphényltellurinine, après quelques heures de chauffage, se transforme en tellure de diphényle, toujours légèrement coloré en jaune.

CONCLUSION DU CHAPITRE I

1° Les tellurures alcalins (voire même le tellurure de magnésium) étant peu stables, la réaction de A. Schœller ne s'applique pas à la formation de tellurures aromatiques.

2° Nous avons fait quelques remarques sur la préparation et le point de fusion du diphénylmercure; nous donnons une méthode plus rapide pour l'extraction de ce produit.

3° Nous indiquons une technique plus simple, plus rapide, permettant d'opérer sur une plus grande quantité de produits et conduisant à un rendement meilleur dans la préparation du tellurure de diphényle.

CHAPITRE II

- I. — *Action de l'amidure de sodium sur la diphényltellurinine dans différents milieux.*
- II. — *Essais de cyclisation du dibromure de diphényltellure par la quinoléine dans différentes conditions, et par le chlorure d'aluminium.*
- III. — *Action du tellure sur la diphénylène sulfone.*
-

I. — Comportement de la diphényltellurinine vis-à-vis de l'amidure de sodium.

L'amidure de sodium fonctionnant comme agent déshydratant sur la diphénylsulfinone, conduit au diphénylènesulfure. Schönberg (1), M. Courtot, L. Nicolas et Tchang-Hang-Liang (2) :



(1) *B.*, 56 (1923), 2275 et *D. R. P.*, 426476 (*C.* 1926, I, 2840).

(2) *C. R.*, 186 (1928), 1624.

Même action sur la diphénylséléninone qui a donné naissance au sélénure de diphénylène, M. Courtot et Motamédi (3) :



Dans le même sens, nous avons essayé d'étudier l'action de l'amidure de sodium sur la diphényltellurinone; ces essais ont été tentés dans les milieux xylénique et benzénique, comme les résultats sont identiques, mais disons-le tout de suite, non conformes aux prévisions, nous ne donnerons les détails que sur l'une de ces réactions (milieu xylénique).

MODE OPÉRATOIRE. — Dans un ballon de 500 cc. à deux tubulures latérales, soigneusement séché, muni d'un réfrigérant ascendant, d'un agitateur mécanique et d'un thermomètre, 40 gr. de diphényltellurinone sont mis en solution dans 80 gr. de xylène anhydre (E. : 136°-141°). On commence à chauffer jusqu'à l'ébullition et on y ajoute en quatre fois 40 gr. d'amidure de sodium en une heure d'intervalle. Déjà après la première addition, au bout de 2 heures, la couleur du mélange brunit sensiblement; on maintient pendant 8 heures l'ébullition du milieu réactionnel, toujours en agitant énergiquement. Pendant toute la durée de l'opération, il se dégage une grande quantité d'ammoniaque. A la fin, la couleur du mélange est rouge-brun foncé; le produit est assez épais et boueux; après arrêt du chauffage, nous laissons déposer la partie solide et nous filtrons à chaud sur une essoreuse recouverte d'une toile mercerisée et d'une épaisse

(3) C. R., 199 (1934), 539.

couche de coton de verre; nous extrayons le résidu solide plusieurs fois au xylène bouillant jusqu'à ce que le filtrat passe presque incolore.

Nous obtenons ainsi :

- 1° Un extrait xylénique de couleur rouge-brun foncé.
- 2° Une masse brun-jaunâtre d'amidure de sodium sur le plateau d'essoreuse.

Nous les traitons comme suit :

1° Extrait xylénique.

Pour le débarrasser des traces d'amidure de sodium entraîné, nous le traitons par une petite quantité (10 cc.) d'eau; cette eau alcaline décantée, la partie xylénique est soumise à la distillation sous vide (60 mm.). Après le départ du xylène, il reste au fond du rectificateur une huile épaisse brun-foncé. Cette huile refroidie, nous l'essorons de nouveau. Sur le filtre, il reste des traces d'un corps grisâtre qui, après cristallisation dans le xylène chaud, fond en se décomposant vers 185° et est identifié avec la diphényltellurine.

Le filtrat est soumis à une distillation fractionnée sous un vide de 15 mm. Hg. A t < 100° passent quelques gouttes de xylène incolore; entre 130° et 135°, 3 à 4 gouttes d'un liquide brun, à odeur carbylaminée.

De 142° à 148° passe un liquide jaune qui cristallise dans le tube du rectificateur. Ces cristaux, soigneusement séparés, cristallisent dans l'éther en paillettes blanches. Elles ont une odeur diphénylique. Le poids est de 1,5 gr. Le point de fusion : 71°. En mélange avec le diphényle, le point de fusion ne change pas.

Jusqu'à 180°, il ne distille rien.

Entre 180° et 195° passe régulièrement une huile jaune du poids de 19 gr.

Malgré une purification par une distillation ultérieure, suivie d'un refroidissement, elle ne cristallise pas. Sa solution étherée fixe facilement du brome et le dérivé bromé fond à 202° comme le dibromure de diphényltellure.

Nous poussons la distillation jusqu'à 210°. Aucun produit ne distille et la masse commence à se décomposer. Les essais de cristallisation de cette partie dans tous les solvants habituels : éther, benzène, toluène, acétone, chloroforme, sulfure de carbone, etc., ne nous ont pas permis de séparer un produit définissable. Notons que cette partie est d'aspect résineux, organique et telluré.

Résumons notre distillation :

PORTION	DISTILLÉE entre	POIDS	CARACTÉRISTIQUES et aspect ou nom du produit	CORRESPONDANT à la diphényltellurine
1	130°-135°	3 4 gouttes	liquide brun d'odeur carbaminée	
2	142°-148°	1 gr. 5	diphényle	2 gr. 9
3	180°-195°	19 gr.	tellure de diphényle	20 gr.
4	résidu	14 gr.	brun noir, résineux, telluré	
				22 gr. 9

L'étude de l'extrait xylénique nous permet d'identifier la transformation de 23 gr. de diphényltellurine sur les 40 gr. mis en œuvre.

Les 17 gr. restants se partagent entre les 14 gr. de résidu telluré non identifiables et la partie d'amidure de sodium restée sur le filtre que nous traitons comme suit :

2° Hydrolyse.

Le résidu solide constitué par les produits insolubles dans le xylène et par l'amidure de sodium non attaqué est projeté en petites portions sur de la glace pilée; il est nécessaire d'opérer avec précautions, car cette hydro-

lyse est très vive au début; elle se produit avec échauffement et quelquefois même on peut avoir de longues flammes. Pendant toute la durée de l'opération, il se dégage naturellement de l'ammoniaque; l'hydrolyse terminée, nous obtenons 800 cc. d'une solution fortement alcaline colorée en brun foncé, et quelques résines adhérentes aux parois du ballon. Par essorage, nous enlevons le coton de verre qui nous a servi au début pour la filtration. Le traitement de cette solution aqueuse et les recherches méthodiques des produits basiques, neutres et acides sont résumés dans le tableau ci-contre. Un examen attentif de celui-ci nous montrera qu'en plus de traces d'aniline, de tellure de diphényle, de phénols, nous obtenons 12 gr. d'un produit minéral telluré et halogéné et rien d'autre.

Essai d'explication de l'action de l'amidure de sodium sur la diphényltellurine.

Les produits définis dans le traitement de l'extrait xylénique sont le diphényle et le tellure de diphényle.

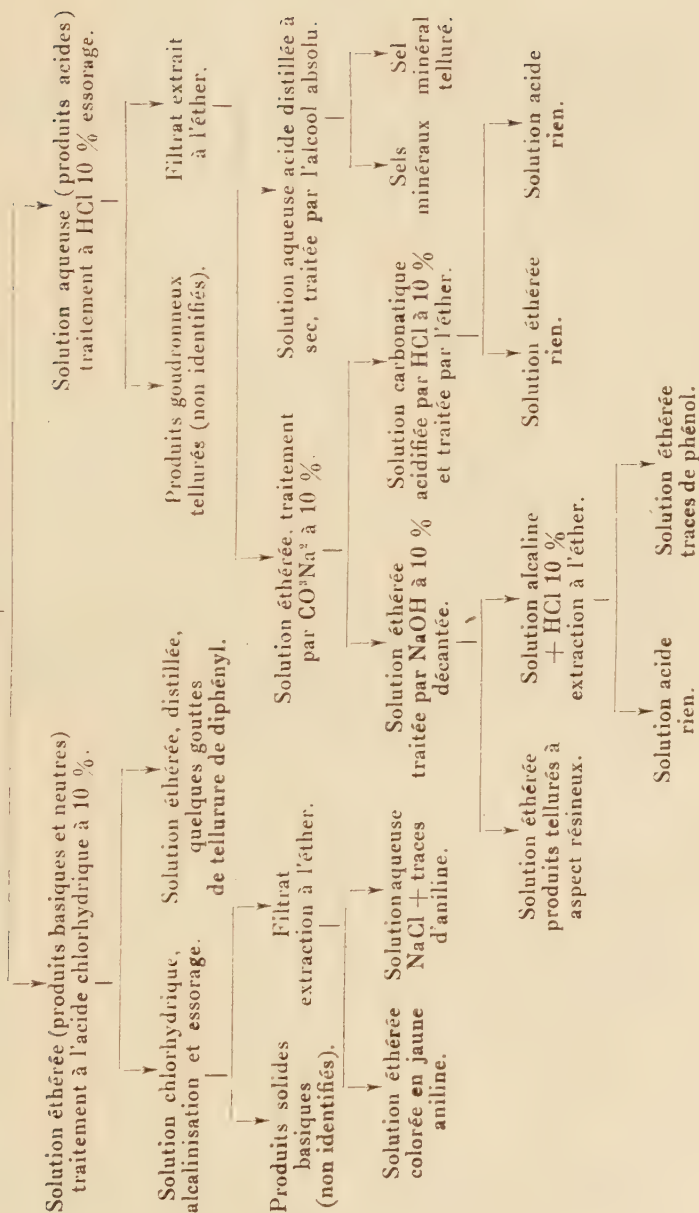
La solution aqueuse provenant de l'hydrolyse nous donne dans l'extraction des produits acides un corps minéral telluré, halogéné.

Cette forte réduction de la diphényltellurine (50 %) en diphényltellure, ne s'explique pas par la présence d'hydrure de sodium (NaH) qui est une impureté des amidures industriels : MM. Guntz et Benoît (4). Nous avons en effet examiné et dosé notre amidure et nous n'observons que 1 % d'hydrure de sodium.

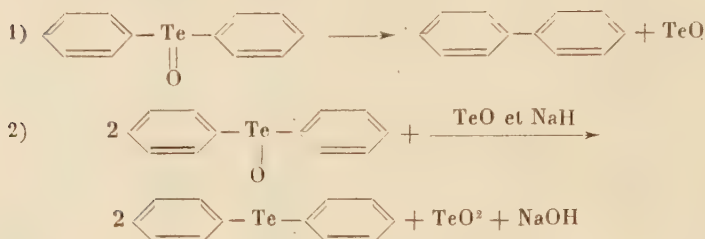
La formation du diphényle s'explique dans notre cas, pensons-nous, par la sensibilité de la diphényltellurine

(4) *Bull.*, 41 (1927), 434.

Solution d'hydrolyse extraction à l'éther



à l'action de la chaleur. Dans le milieu complexe de réaction et sous l'action prolongée d'une température de 140° , la diphényltellurine se décompose vraisemblablement suivant les deux réactions :



et le TeO^2 formé, sous l'action de l'acide chlorhydrique, conduit à un produit acide que nous pensons être à l'origine des 12 gr. du composé minéral que nous séparons au cours du traitement des eaux d'hydrolyse, mais que nous ne sommes pas parvenu à purifier.

L'explication de la formation de diphenyle donnée par M. Motamédi (5) lors de la cyclisation de la diphénylsélénine et qui aurait pour origine la réaction :



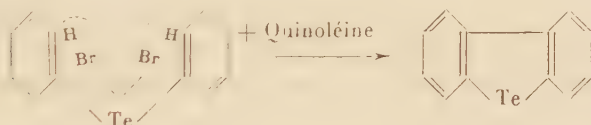
ne semble pas devoir être retenue ici.

(5) Thèse d'Université, Nancy 1936.

II

Comportement du dibromure de diphényltellure en présence de quinoléine.

Dans cette étude, nous avons essayé de cycliser le dibromure de diphényltellure en prenant la quinoléine comme agent débromhydratant; la réaction en vue peut être schématisée de la façon suivante :



MODE OPÉRATOIRE. — L'appareil se compose d'un ballon à deux tubulures latérales de 250 cc., surmonté d'un réfrigérant ascendant, portant un thermomètre et un agitateur mécanique; nous introduisons dans le ballon 10 gr. de dibromure de diphényltellure avec 24 gr. de quinoléine. Nous chauffons à l'ébullition (235°) tout en agitant énergiquement. Après 3 heures de chauffage, nous arrêtons et nous laissons refroidir; on a alors un liquide très épais d'une couleur brun-foncé. Nous traitons le tout par l'acide chlorhydrique à 15 % et après filtration on a deux parties :

- a) Corps solide brun-gris sur le plateau de l'essoreuse;
- b) Filtrat : une solution brune et acide.

Traitements.

a) Cette masse solide est lavée longuement à l'eau afin d'éliminer les traces de sels de quinoléine. Après essorage,

nous avons sur le filtre 2.5-3 gr. d'une poudre noire tellurée, halogénée, insoluble dans l'eau, même à chaud, très peu soluble dans les solvants habituels; les essais de cristallisation dans ces solvants ne nous ont rien donné; c'est encore le chloroforme qui dissout le mieux ce produit; mais après le départ du chloroforme, nous obtenons une poudre toujours brun-noir qui fond très mal et la distillation sous vide finit par la décomposition et la carbonisation de la substance.

Le filtrat, traité par l'acide chlorhydrique à 15 °c, précipite 6 gr. d'un corps blanc organique, telluré, halogéné, fondant à 157°-159°. Ce produit cristallise dans l'éther de pétrole (100°-120°) en aiguilles fondant très nettement à 160°.

b) La solution brune et acide, neutralisée par NaOH, est entraînée à la vapeur d'eau. Par décantation des produits entraînés, nous séparons 21 gr. de quinoléine; les eaux soumises à la distillation sous vide abandonnent des cristaux de ClNa et aucun produit organique.

Explications de la réaction.

Le seul produit intéressant à identifier est le corps fusible à 160° (point de fusion du dichlorure de diphényltellure).

Dosage de tellure :

Poids de substance.	0,01158
Te pesé.	0,00415
% de Te trouvé	35,84
% de Te calculé pour le dichlorure de diphényltellure	36,08

Pour expliquer la formation de ce composé, nous avons fait les essais simples suivants :

1° Nous traitons le dibromure de diphényltellure par l'acide chlorhydrique à 15 % ; nous filtrons, dans le filtrat la recherche du brome est positive.

2° Le dibromure de diphényltellure est agité fortement pendant 1 heure avec de l'eau ; tout ne se dissout pas ; nous filtrons et faisons deux parties du filtrat, α et β .

α) Traité par l'acide chlorhydrique à 15 % donne un précipité blanc F. : 160°.

β) Nous cherchons le brome : positif.

3° Nous traitons longuement la diphényltellurine par ClH à 15 %, nous filtrons, après séchage du produit sous un siccateur, il fond à 160°.

4° Le composé blanc obtenu dans notre réaction traité par la soude à 5 % à 50°, puis recristallisé par dissolution dans le xylène chaud, fond à 185° en se décomposant.

D'après ces essais, nous concluons que la quinoléine, dans ces conditions, ne réagit pas sur le dibromure de diphényltellure. Ce n'est qu'au cours de notre traitement que nous avons les transformations suivantes :

Déjà sous l'action de l'acide chlorhydrique à 15 %, le dibromure de diphényltellure peut se transformer en partie en dichlorure de diphényltellure, mais c'est surtout dans nos lavages à l'eau que ces dérivés dihalogénés donnent la diphényltellurine soluble :



la précipitation par ClH n'est qu'une réaction inverse de la précédente :



Nous étant limité à la température de 235° , point d'ébullition de la quinoléine, nous avons pensé qu'en opérant à une température plus élevée nous aurions peut-être plus de chance d'avoir la réaction cherchée; plusieurs essais dans différentes conditions de température ont été effectués dans des tubes scellés, chaque opération porte sur 3 gr. de dibromure de diphényltellure et 8 gr. de quinoléine, chauffage 3 h.

$1^\circ t < 300^\circ$. Après l'ouverture du tube, nous avons une huile épaisse, brune, assez homogène, qui, refroidie par de la glace, laisse cristalliser un corps. Après séchage sur une plaque poreuse, il fond à 200° ; nous soumettons le tout à la distillation sous vide (15 mm. Hg). Vers 110° - 120° passe la quinoléine. Le produit restant dans le rectificateur est traité par de l'éther anhydre; on essore et sépare 2,8 gr. de cristaux jaune-citron de dibromure de diphényltellure f. : 202° - 203° . La partie éthérée, après la distillation, ne contient que des traces de quinoléine.

$2^\circ t > 320^\circ$. Une fois le tube ouvert, on a une masse solide brun-rouge englobant des cristaux d'aspect métallique; cette masse grattée par un agitateur, broyée, est très peu soluble dans les solvants habituels. C'est encore le chloroforme qui la dissout le mieux : une extraction dans un Soxhlet au chloroforme bouillant pendant quatre jours ne permet pas de séparer ces cristaux et le chloroforme passe toujours coloré : la solution chloroformique, par distillation, dépose un produit goudronneux, impossible à distiller et à cristalliser.

$3^{\circ} \text{ } 300^{\circ} < t < 320^{\circ}$. En ouvrant le tube, nous observons des aiguilles métalliques nageant dans une huile épaisse, rouge-brun. Cette huile, filtrée avec soin, il reste sur l'essoreuse des aiguilles brillantes ressemblant au Te métalloïdique (se dissolvent en rouge violacé dans l'acide sulfurique concentré, brûlent avec une flamme bleu-verdâtre, ne contiennent aucune trace d'halogène). Après lavage à ClH et à l'eau, nous séparons 1 gr. de tellure non combiné, cristallisé en longues aiguilles brillantes.

De ces études nous concluons qu'à cette température et aux températures plus hautes, le dibromure de diphényltellure se décompose intégralement en précipitant le tellure et ce n'est qu'à cette zone de température qu'on arrive à séparer le Te de la partie organique goudronneuse.

A $t < 300^{\circ}$, aucune réaction ne se produit.

Action du chlorure d'aluminium sur le dibromure de diphényltellure.

Dans le même sens, nous avons essayé de cycliser le dibromure de diphényltellure dans un milieu nitrobenzénique anhydre, en profitant de l'action débromhydratante du chlorure d'aluminium anhydre.

MODE OPÉRATOIRE. — Dans un ballon à deux tubulures latérales muni d'un réfrigérant ascendant, d'un thermomètre et d'un agitateur mécanique, nous introduisons 5 gr. de $(\text{C}^6\text{H}^5)_2\text{TeBr}^2$ et un excès de nitrobenzène fraîchement distillé et séché (le dibromure de diphényltellure est très peu soluble dans le nitrobenzène, même après 2 heures d'agitation à froid tout n'est pas dissous); au moyen d'une ampoule à brome nous y laissons couler goutte à goutte une solution soigneusement préparée de 5 gr. de Cl^3Al^2 dans le nitrobenzène anhydre; tout en agitant fortement

on s'aperçoit que la couleur du mélange fonce peu à peu et tout se dissout, sans échauffement; l'opération dure 6 heures et, par un chauffage progressif, nous nous arrêtons à la fin à 110°-120°. On a un mélange de couleur brun-rougeâtre.

TRAITEMENTS. — Après le refroidissement du ballon, nous traitons le tout par l'acide chlorhydrique à 15 %; on décante la partie nitrobenzénique, on la lave à l'eau. Après séchage sur chlorure de calcium, nous la soumettons à la distillation sous vide; il passe du nitrobenzène, et il reste au fond du rectificateur un corps blanc, qui, cristallisé dans l'éther de pétrole, est identifié avec le dichlorure de diphényltellure $F = 160^\circ$. La transformation du dibromure en dichlorure est presque quantitative, puisque nous en obtenons 3,5 gr.

III

Action du Te métalloïdique sur la diphénylène sulfone.

F. Krafft et W. Vorster (6), F. Krafft et O. Steiner (7) par chauffage de la diphénylsulfone (1 molécule) avec le sélénium (1 atome), préparent le séléniure de diphényle avec un rendement de 80 % :



Ces auteurs remarquent que cette réaction avec le tellure ne donne rien.

(6) *B.*, 26 (1893), 2817.

(7) *B.*, 34 (1901), 560.

MM. Courtot et Motamédi (8) en appliquant cette méthode à la diphénylènesulfone obtiennent, avec un rendement de 37 % le séléniure de diphénylène :



Parallèlement au Se, nous avons traité la diphénylène sulfone avec le tellure reprecipité et amorphe, dans le but d'obtenir le tellure de diphénylène.

MODE OPÉRATOIRE. — Nous mélangeons intimement, dans un mortier sec, 5 gr. de diphénylène sulfone avec 5 gr. de tellure. Ce mélange est introduit dans un rectificateur de 50 cc. chauffé au bain de limaille de fer; un thermomètre à 600° plongeant dans la masse permet de suivre la réaction.

Vers 350° commence à se dégager SO_2 . Un dégagement lent de SO_2 se poursuit, nous chauffons ainsi pendant 8 à 9 h., entre 370° et 385°.

TRAITEMENT. — Après le refroidissement, on aperçoit le long du tube du rectificateur des cristaux blancs fondant de 80° à 90° et solubles dans l'éther, et, au fond, une masse solide gris-noir qui, après avoir été réduite en poudre dans un mortier sec, est traitée par de l'éther anhydre. Nous filtrons, nous avons ainsi deux parties :

- a) Une solution étherée;
- b) Une poudre gris-noir sur le filtre.

Nous examinons ces deux parties comme suit :

a) Après le départ d'éther (sous vide sulfurique), il reste au fond du cristalliseur un corps blanc fondant tou-

(8) Thèse d'Université Nancy 1936.

jours très mal, mais après quelques cristallisations dans de l'éther de pétrole (50-60) nous obtenons 0,4-0,5 gr. d'un corps blanc, cristallisé en aiguilles, fondant nettement à 99°-99°5 (point de fusion du sulfure de diphénylène) et mélangé avec un échantillon de ce produit pris au laboratoire, le point de fusion ne change pas; notons qu'une solution éthérée de ce produit ne fixe pas le brome, contrairement à ce qui est général dans le cas des composés tellurés.

b) Cette poudre est extraite au benzène bouillant (le tellure n'y est pas soluble), nous essorons, il reste sur le filtre, dans l'ordre de 5 gr. de tellure métalloïdique mélangé avec des traces de produits carbonisés.

Le filtrat benzénique, jaune, laisse cristalliser par refroidissement 3,5 gr. de diphénylènesulfone pure $F = 236^\circ$.

Essai d'explication de la réaction.

Dans toutes ces opérations, nous ne séparons aucun produit organique telluré; nous récupérons presque quantitativement le tellure et, vu les pertes expérimentales inévitables, ceci nous paraît anormal. Si on ne peut attribuer la réduction de la diphénylène sulfone en sulfure de diphénylène à SO^2 ; nous pensons, par contre, que le tellure reprécipité agit à cette température comme réducteur sur la diphénylène sulfone en formant TeO^2 , suivant:



et TeO^2 formé viendrait augmenter la masse de tellure.

Quant au dégagement de SO^2 , nous ne voyons aucune autre explication que la décomposition lente de la diphénylène sulfone sous l'action de la chaleur.

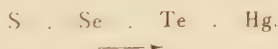
REMARQUE. — Une conclusion intéressante à noter, c'est que l'activité de l'atome de tellure vis-à-vis des molécules organiques est souvent nettement différente de celle du soufre et du sélénium; à ce point de vue, n'y aurait-il pas un rapport entre l'état physique, le point de fusion, la grandeur moléculaire et l'activité réactionnelle ?

Dans ces séries d'expériences, qu'on vient de voir, nous croyons que c'est surtout la grandeur moléculaire qui influe en premier lieu.

Rappelons quelques réactions suivantes :

Le tellure déplace facilement à 200° le mercure du diphényle mercure, il ne remplace pas SO² de la diphénylène sulfone, contrairement au sélénium qui conduit, avec un bon rendement, au séléniure de diphényle. Dans notre cas, malgré le dégagement de SO² à 370°-385°, température à laquelle le tellure doit être plus actif qu'à 200° et conséquemment existence de liaisons libres, nous n'obtenons aucune trace de tellurure de diphénylène, tandis que le sélénium, dans les mêmes conditions, donne avec un rendement de 37 % du séléniure de diphénylène. Comment alors expliquer ces faits ?

Classons ces corps dans le sens de poids atomique croissant :



Dans le sens de la flèche, le déplacement est possible; les dérivés mercurés traités par chacun de ces métalloïdes conduisent aux composés métalloïdiques correspondants. Au contraire, les combinaisons sulfurées, par exemple, traitées par le tellure, ne donnent pas de produits tellurés.

Admettant cette façon de voir, nous pouvons dire que la grandeur moléculaire de SO^2 étant peu différente de celle du sélénium, une substitution ne crée pas de tensions anormales, et on aboutit souvent aux composés séléniés. Le remplacement de SO^2 par le tellure échoue, car cela créerait de fortes tensions entre les atomes de la molécule de tellure de diphénylène. Par contre, il est à prévoir que si on possédait le diphénylène mercure, le tellure de diphénylène deviendrait facilement accessible.

CONCLUSIONS DU CHAPITRE II

1° Contrairement à la diphényl sulfinone et à la diphényl séléninone, la diphényl tellurinone n'a pu être cyclisée par l'amidure de sodium. Nous observons une forte réduction de la tellurinone en tellure de diphényle.

2° La quinoléine, voire même le chlorure d'aluminium, ne fonctionnent pas comme débromhydrant sur le dibromure de diphényltellure. Ce n'est qu'au cours des traitements que nous obtenons le dichlorure de tellure de diphényle. Par quelques expériences simples, nous indiquons le mode de formation de ce composé.

3° Le tellure ne remplace pas le groupe SO^2 de la diphénylène sulfone sous l'action de la chaleur; par contre, on constate une action réductrice du tellure reprecipité conduisant au sulfure de diphénylène.

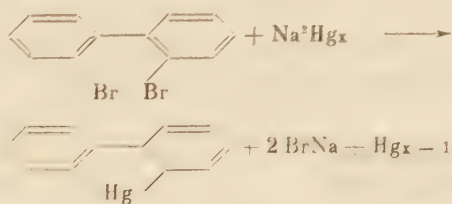
CHAPITRE III

Dans les deux chapitres précédents, notre attention a porté sur les réactions appliquées aux dérivés du soufre et du sélénium, qui ont permis aux chimistes la synthèse des séléniure et sulfure de diphénylène. Nous avons appliqué le principe de ces réactions à des essais de formation du tellure de diphénylène. C'est-à-dire que nous avons cherché à réaliser le cycle pentagonal par fermeture de la liaison diphénylique sur des composés possédant déjà l'atome de tellure.

Dans ce chapitre, nous entreprenons une autre série de travaux sur les composés dans lesquels, au contraire, la liaison diphénylique existe, et nous tâcherons de fermer le cycle pentagonal d'abord par un atome de mercure que nous essayerons de remplacer par le tellure.

Profitant des remarques précédentes sur l'action de l'amalgame de sodium sur le bromobenzène, étant donné la souplesse de substitution du Hg par le Te, nous commencerons par les essais de synthèse du diphénylène mercure.

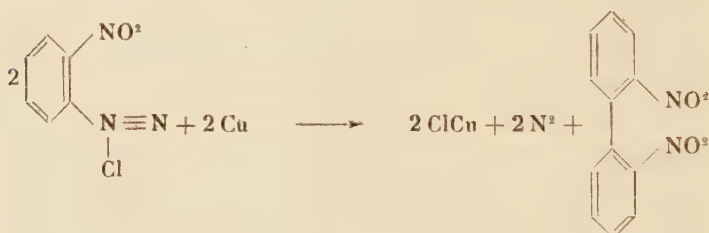
Nous nous sommes proposé en premier lieu de faire réagir l'amalgame de sodium sur le p-o' dibromodiphényle. La réaction en vue peut s'écrire :



L'o-o' dibromodiphényle, matière première de cette étude, est accessible avec un rendement de 80 % suivant une nouvelle méthode de H.-W. Schwechten (1), laquelle a pour point de départ l'o-o' diaminodiphényle; ce dernier se prépare par réduction de l'o-o' dinitrodiphényle.

Préparation de l'o - o' dinitro-diphényle.

La méthode employée est celle de St. von Niementowski (2). Elle consiste à faire réagir une solution du diazo d'o-nitraniline sur la poudre de cuivre fraîchement préparée (Gattermann) :



Le mode opératoire étant décrit en détail par l'auteur, nous n'y insisterons pas. Notons cependant que le chlorhydrate d'amine doit être fait à froid et avec de l'o-nitraniline finement tamisée, car le chauffage de l'o-nitraniline ($F = 71^{\circ}5$) avec ClH concentré, forme une huile qui, même par une bonne agitation se prend en masse au cours du refroidissement, de telle sorte que la diazotation complète devient presque impossible.

Notre opération a été faite sur 276 gr. (2 mol.-gr.) d'o-nitraniline, et nous obtenons 160 gr. d'o-o'-dinitrodiphényle. Le rendement varie de 60 à 65 %.

(1) B., 65 (1932), 1606.

(2) B., 34 (1901), 3327.

**Réduction de l'o — o' dinitrodiphényle
en o — o' diaminodiphényle.**

Niementowski (3) décrit également la méthode de réduction. Dans un ballon de 3 litres surmonté d'un réfrigérant à reflux, chauffé à feu nu, nous introduisons 150 gr. d'o-o'-dinitrodiphényle, 225 gr. d'étain granulé, 1.050 cc. d'acide chlorhydrique concentré du commerce. On chauffe au début; la réaction étant exothermique, se poursuit d'elle-même. Pourtant, vers la fin, il faut chauffer doucement, afin de dissoudre tout l'étain. Après refroidissement, l'auteur indique qu'on neutralise par un excès de soude, et on extrait l'amine libérée à l'éther. Nous avons préféré éliminer l'étain par électrolyse de la solution.

Le bac d'électrolyse est constitué par un bécber d'un litre séparé en deux compartiments par un vase poreux cylindrique.

Le vase poreux contenant 70 cc. d'acide sulfurique à 10 % constitue le compartiment anodique. Un bâton de charbon de cornue de diamètre 1 cm. sert d'anode.

Pour l'électrolyse, on dilue la solution d'amine par 600 cc. d'eau; on emploie comme cathode une toile de cuivre.

L'électrolyse se fait par un courant de 8-10 ampères, sous 6-8 volts, à une température de 80°. L'étain se dépose sur la toile de cuivre tout d'abord sous forme d'une masse compacte, puis en longues aiguilles brillantes; il faut éviter de laisser tomber ces aiguilles dans le bécber, car l'étain se dissout de nouveau, aussi, de temps en temps enlevons-nous la toile de cuivre et au moyen d'un couteau, nous débarrassons la toile de l'étain

(3) *B.*, 34 (1901), 3328.

déposé. Vers la fin de l'électrolyse, par un essai à SH^2 dans les conditions convenables (dilution), nous concluons à l'absence d'étain. Remarquons qu'il faut éliminer l'étain aussi complètement que possible, car lors du traitement à la soude, il se forme de l'oxyde d'étain dont une partie reste à l'état colloïdal et empêche l'extraction et la cristallisation rapides de l'amine.

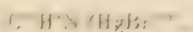
Lorsque la solution est complètement débarrassée de ce métal, on la refroidit et on ajoute un excès de soude. L'amine libérée de son chlorhydrate est extraite d'une façon répétée à l'éther, et, par évaporation de la solution étherée le diamino-o-o'-diphényle cristallise sous forme de cristaux cubiques $F = 81^\circ$. La purification se fait dans l'alcool absolu ou dans l'éther de pétrole.

Passage du diamino — o — o' diphényle au dibromo — o — o' diphényle.

Pour cette transformation, nous suivons les indications données par H.-W. Schwechten (*loc. cit.*, 1) : 9,2 gr. d'o-o'-diaminodiphényle (1/20 mol.) sont diazotés par la méthode ordinaire en solution sulfurique diluée. Ce diazo est traité par un excès de solution de nitrate mercurique dans un excès de bromure de potassium. L'opération se fait dans un ballon à deux tubulures latérales; tout en agitant fortement, les premières gouttes de la solution de nitrate mercurique versées, il se forme instantanément un fin précipité jaune citron; on continue jusqu'à ce que toute la solution du nitrate mercurique soit introduite; on agite encore une demi-heure, on laisse reposer, on décante, on lave le précipité à l'eau, on essore, on lave à l'acétone, on sèche.

PROPRIÉTÉS. — C'est une poudre pulvérulente, jaune citron, sensible à la lumière, insoluble dans l'acétone et l'eau, se décompose spontanément sous l'action de la chaleur.

L'auteur propose la formule :



Décomposition du sel complexe.

Dans un mortier sec, nous mélangeons le sel avec double quantité de BrK (notons qu'avant cette opération il faut éliminer toute trace d'acétone sous un siccateur à vide, autrement, lors du traitement à BrK il se forme des produits lacrymogènes : peut-être de la bromacétone). Ce mélange est décomposé dans un tube fermé à une extrémité, de 1 m. de long et de 3 cm. de diamètre. L'autre extrémité est terminée par un petit tube courbe à angle droit vers le haut. Le produit est étalé en mince couche dans le premier tiers du tube, à partir de la fermeture. On commence à chauffer sur une rampe à gaz l'extrémité fermée du tube et au fur et à mesure que progresse la décomposition, on avance la flamme; la réaction terminée, on chauffe le tout afin de dégager de la masse le dibromodiphényle formé.

TRAITEMENT. — Après refroidissement, on extrait à l'éther, puis à l'eau. Onessore, il reste sur le filtre une masse brune que l'auteur suppose contenir du carbazol; les eaux sont extraites plusieurs fois à l'éther. On réunit les portions éthérées, on les traite au noir animal, on filtre, sèche sur ClCa, filtre à nouveau et on distille l'éther. L'o-o'-dibromodiphényle cristallise légèrement coloré en jaune; après une purification dans l'alcool méthylique, nous obtenons 12,5 gr. d'o-o'-dibromo-diphényle pur, cristallisé en aiguilles fondant à 80°-81°; rendement 80 %.

REMARQUE. — Nous avons mesuré la température de décomposition de ce complexe, qui est située entre 95° et 100° ; la réaction est instantanée et se produit même avec explosion; pour éviter les accidents, il faut avoir beaucoup d'espace vide (un tube de 3 cm. de diam. et d'un mètre de long est à peine suffisant pour la décomposition de 50 gr. de mélange), et chauffer avec précaution.

Comme on vient de le voir, dans chaque opération on n'obtient que 12,5 gr. de dibromodiphényle. En renonçant au tube et à la grille, nous avons pensé réaliser cette décomposition d'une façon semi-continue, en employant simplement un ballon à deux tubulures latérales portant un thermomètre, surmonté d'un long tube de 1 cm. de diamètre et ouvert à l'air; nous chauffons le ballon au moyen d'un bain d'huile; par une des tubulures, nous introduisons en pincées le mélange du complexe et de BrK; nous chauffons vers 100° . Une fois la décomposition terminée, on refroidit jusqu'à 80° , on ajoute une deuxième portion du mélange, on le décompose à nouveau et ainsi de suite. Evidemment, ce système, bien que ne modifiant pas le rendement, est plus simple, mais nous avons remarqué cependant qu'au bout de quelque temps il se forme une croûte qui empêche la décomposition des portions suivantes. Un tel système, avec agitation, est à utiliser surtout si on a besoin de grosses quantités d'o-o'-bromodiphényle.

Action de l'amalgame de sodium sur l'o — o' dibromodiphényle.

Plusieurs essais avec l'amalgame de sodium à 1 % et à 2,7 % ont été effectués dans des conditions de temps de chauffage variés; les résultats étant identiques, nous n'en décrivons qu'un seul.

MODE OPÉRATOIRE. — Dans un ballon de 500 cc. à deux tubulures latérales surmonté d'un réfrigérant ascendant, et muni d'un agitateur mécanique, nous chauffons à l'ébullition (136°-140°) une solution de 20 gr. d'o-o'-dibromodiphényle dans 250 cc. de xylène anhydre avec un amalgame contenant 3 gr. de sodium et 290 gr. de mercure; nous y ajoutons 5 cc. d'acétate d'éthyle anhydre.

Le chauffage dure 10 heures; déjà au bout de quelques heures il se forme un précipité blanc que nous avons eu soin de contrôler (ce n'est que du BrNa).

A la fin de la réaction, on aperçoit du mercure libre au fond du ballon; par décantation, nous séparons 279 gr. de mercure, le reste est filtré, lavé plusieurs fois avec du xylène; nous obtenons ainsi deux parties :

- 1° Une masse solide sur le plateau de l'essoreuse;
- 2° Une solution xylénique.

Nous les traitons comme suit :

1° Cette masse est lavée à l'eau puis essorée. Il reste sur le filtre une masse goudronneuse dans laquelle du mercure apparaît. En pressant cette masse avec un bouchon de verre, nous séparons par simple filtration sur un filtre percé de trous, 8 gr. de mercure; le goudron restant (1,5 gr.-2 gr.) par des essais de cristallisation dans tous les solvants habituels ne donne aucun composé identifiable. La partie aqueuse est une solution jaune-brun, elle contient un grand excès de BrNa; elle est soumise à la distillation sous vide; après départ d'eau, il reste au fond du rectificateur un corps solide brun qui, une fois séché sous vide sulfurique, est réduit en poudre dans un mortier sec; nous obtenons ainsi 10-11 gr. d'une poudre brun-gris qu'un traitement à l'éther, au chloroforme, à l'acétone et au benzène chaud ne permet pas de transformer en un composé organique défini; par contre, en

dissolvant cette poudre dans une petite quantité d'eau. après filtration, nous arrivons à cristalliser du BrNa plus pur.

2° La solution xylénique est un liquide jaune foncé. Soumise à la distillation sous vide, nous chassons la majeure partie du xylène; il reste au fond du rectificateur une huile visqueuse, foncée, rouge-brun. Cette partie, bien que soumise à un refroidissement par un mélange de glace et sel pendant 4 heures, ne cristallise pas. mais au bout de 2 à 3 jours, il se dépose au fond du cristalliseur en très petite quantité (0,15-0,2 gr.) une poudre blanche que nous séparons par essorage sur un entonnoir en pâte de verre.

PROPRIÉTÉS. — Le composé ainsi obtenu est amorphe, blanc, difficilement soluble dans le xylène chaud, presque insoluble dans le benzène bouillant, insoluble dans l'eau, l'éther, le chloroforme, l'acétone, l'alcool méthylique, il ne fond pas, se décompose vers 350° et, au moyen d'une loupe, on peut apercevoir le long du tube à point de fusion des gouttelettes de mercure; vu l'insolubilité de ce produit dans les solvants habituels, nous n'arrivons pas à le purifier complètement; quoi qu'il en soit, après plusieurs lavages à l'éther, à l'éther de pétrole (50° à 60°) et au chloroforme, plusieurs microdosages de mercure ont été effectués sur ce corps; les résultats ne concordent qu'à quelques pour cent près; nous pouvons dire simplement qu'il contient environ 50 % de mercure.

Dans le but de purifier ce produit et obtenir le dérivé telluré correspondant, nous en avons chauffé 0,1 gr. avec 0,2 gr. de tellure pulvérisé dans un tube scellé, rempli de CO_2 , à 250° pendant 3 heures; après refroidissement et ouverture du tube, nous extrayons par de l'éther anhy-

dre, nous séparons des traces d'une huile noirâtre à odeur très désagréable, qui ne cristallise pas, et la solution éthérée ne fixe pas le brome.

Nous n'avons pas pu aller plus loin dans l'étude de ce corps.

Le filtrat xylénique, par un traitement à l'éther de pétrole (40°-45°) laisse précipiter un composé blanc qui, après repos, est essoré sur un entonnoir en pâte de verre; nous lavons plusieurs fois à l'éther de pétrole, nous isolons ainsi 1 gr.-1,5 gr. d'une poudre blanche amorphe.

PROPRIÉTÉS. — Elle fond nettement à 170°, est très peu soluble dans l'éther, insoluble dans l'éther de pétrole, soluble dans le xylène et dans le benzène à chaud et de ce dernier elle cristallise sous forme de plaques, solubles également dans l'alcool méthylique à chaud, soluble à froid dans le chloroforme et l'acétone, elle ne contient aucune trace d'halogène.

Dosage du mercure

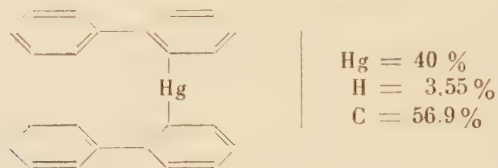
POIDS DE SUBSTANCE	Hg PESÉ	% Hg
0,06848	0,02836	41,4
0,05775	0,02360	40,8

Dosage de C et H.

POIDS DE SUBSTANCE	H ² O TROUVÉ	CO ² TROUVÉ	H %	C %
0,02167	0,00860	0,04373	4,4	55,09
0,02230	0,00678	0,04405	3,4	53,87

En tenant compte des produits de départ : l'o-o'-dibromodiphényle et l'amalgame de sodium, et de l'observation de ces chiffres, on peut conclure que la formule atomique du composé en question doit correspondre à deux

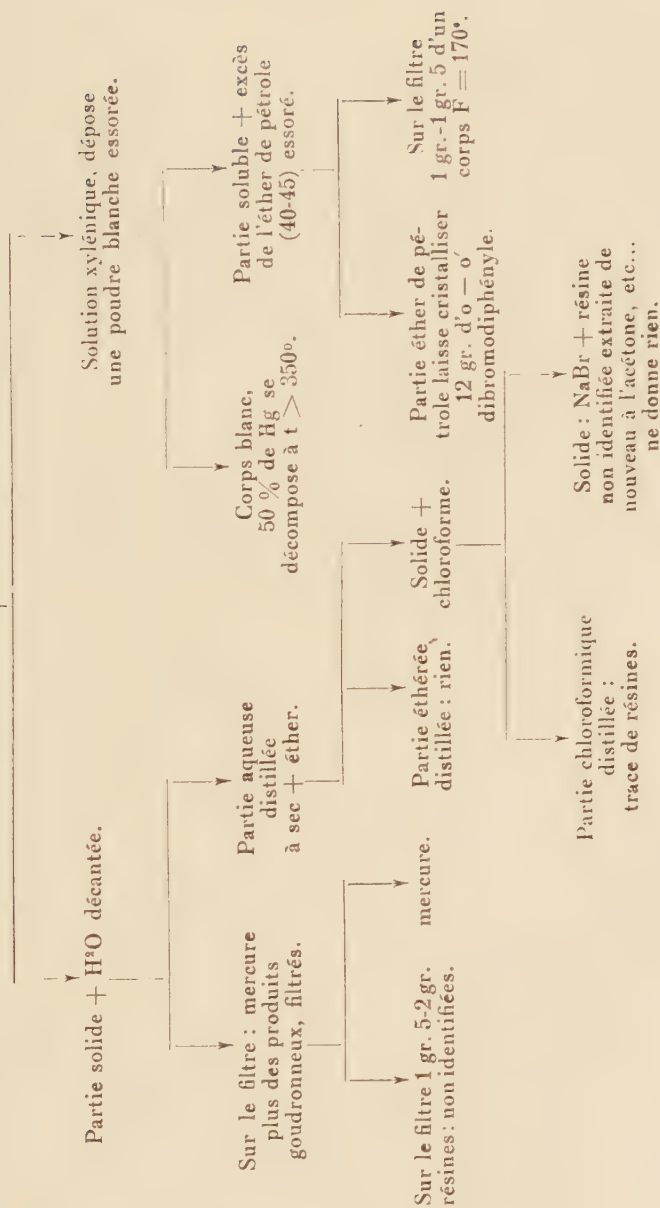
molécules de diphényle unis pour un atome de mercure, ainsi nous proposons la formule suivante :



REMARQUE. — Les chiffres de dosage ne correspondent pas très bien à cette formule; il est à noter que pour les microdosages il est nécessaire de partir de produits extrêmement purs. Vu la quantité infime de ce composé, nous n'avons pas poussé la purification très loin. La mesure du poids moléculaire, pour la même raison, nous a été impossible. Quoi qu'il en soit, nous reviendrons dans la suite sur la formule proposée.

Après la séparation du produit fusible à 170° , le filtrat est soumis à la distillation sous vide, le produit restant dans le rectificateur repris par l'alcool méthylique à chaud laisse cristalliser en belles aiguilles l'o-o'-dibromodiphényle $F = 81^{\circ}$. On récupère 12 gr. de produit pur et dont le point de fusion ne s'abaisse pas par mélange avec le produit point de départ.

Nous résumons la suite de nos opérations dans le tableau ci-contre.

$$(\text{C}^6\text{H}^4)^2\text{Br}^2 + \text{Amalgame de Na} + \text{xylène chauffé et essoré.}$$


Essai d'explication de la réaction.

Comme on vient de le voir, l'amalgame de sodium réagit difficilement sur l'o-o'-dibromodiphényle. Malgré dix heures de chauffage, nous en récupérons 12 gr. sur 20 gr. mis en œuvre; nous admettons sans aucun doute que cette action ne donne pratiquement pas de diphénylène mercure; le seul composé mercuré intéressant est le produit fusible à 170°; avec la formule proposée, il est nécessaire de supposer que l'amalgame de sodium fonctionnerait en même temps comme porteur de mercure et comme réducteur, et cette dernière réaction se ferait soit aux dépens des traces d'humidité, soit par décomposition en partie de l'o-o'-dibromodiphényle dans ce milieu; en effet, dans nos traitements, nous observons des corps goudronneux non identifiables.

Action du tellure sur le composé mercuré fondant à 170°.

Cette étude a un double intérêt pour nous, d'abord parce que nous nous étions proposé de synthétiser le diphénylène mercure en vue d'arriver au diphénylène tellure; il serait donc intéressant de voir comment se comporterait ce composé mercuré vis-à-vis du tellure; en second lieu, le dosage du tellure serait un contrôle de la formule proposée.

MODE OPÉRATOIRE. — 0,5 gr. de ce produit mélangé intimement dans un mortier sec avec 0,5 gr. de tellure pulvérisé sont mis dans un tube scellé et chauffé à 250° pendant 3-4 heures; après refroidissement et ouverture du tube, on a une masse grise qui, traitée par l'éther anhydre, se dissout en partie. Nous filtrons soigneusement;

il reste sur le filtre une poudre noire (Te...) que nous lavons plusieurs fois à l'éther afin d'éliminer toute trace de produit organique.

La solution étherée, après évaporation, laisse cristalliser un corps en paillettes jaunes, ayant une odeur caractéristique de diphényle; ces cristaux, séchés sur une plaque poreuse fondent à 75° , le diphényle fondant à 71° , il est à présumer que nous sommes en présence d'un mélange.

Les essais de cristallisation dans différents solvants : éther, éther de pétrole, acétone, benzène, ne nous ont pas permis cependant de faire une séparation. Nous traitons alors une solution étherée de ces cristaux par du brome; il est intéressant de remarquer qu'il y a fixation instantanée de brome et formation d'une poudre jaune citron; le diphényle et même les dérivés halogénés du diphényle étant solubles dans l'éther, nous avons essoré le produit jaune, nous l'avons lavé soigneusement à l'éther anhydre. Du filtrat étheré cristallise du diphényle $F = 71^{\circ}$ et d'ailleurs mélangé avec un échantillon de diphényle d'origine connue, le point de fusion ne change pas.

Propriétés du précipité jaune.

Il est insoluble dans l'éther, l'éther de pétrole, le chloroforme, il se laisse mouiller très difficilement par l'eau, mais par un contact prolongé avec l'eau, il devient blanc, soluble dans l'acétone, et, de là, il cristallise sous forme d'une poudre jaune citron; il ne fond pas et commence à se décomposer vers 210° et à 240° tout est décomposé.

Dosage de tellure.

Nous n'avons pas pu purifier ce corps complètement, vu la quantité infime et son insolubilité dans les solvants

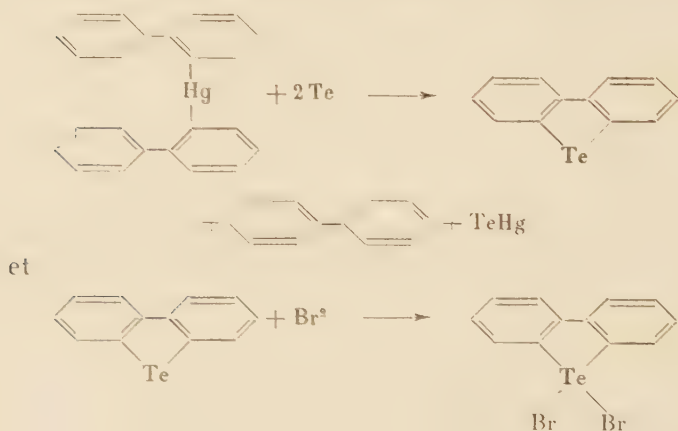
habituels. Quoi qu'il en soit, après plusieurs lavages à l'éther anhydre pour enlever toute trace de brome libre et séchage sous vide potassique, nous effectuons le dosage de tellure :

Poids de substance	0,01509
Tellure pesé	0,00415
% de Te	27,5

La formule la plus probable paraît être celle du dibromure de diphénylène tellure, qui correspond à 28,9 % de Te. Nous apporterons par la suite des arguments en faveur de cette interprétation.

Essai d'explication de la réaction.

S'il en est ainsi, la formation de diphénylène et du tellure de diphénylène vérifie en partie notre hypothèse que le composé mercuré fusible à 170° correspondrait à deux molécules de diphénylène pour un atome de mercure; quant à la formule admise pour ce produit, ces preuves ne sont évidemment pas suffisantes. Quoi qu'il en soit, les équations suivantes expliquent la marche de nos réactions :



REMARQUE. — Ces études, très intéressantes en elles-mêmes, ne présentent pour nous qu'un intérêt de second plan. La complexité de l'action de l'amalgame de sodium sur l'o-o'-dibromodiphényle et le rendement minime en composé mercuré, avec une matière première peu commodément accessible, ne nous ont pas paru offrir une voie pratique pour la synthèse du diphénylène tellure. Cependant la facilité de remplacement du Hg par le Te nous a encouragé à continuer nos recherches pour l'obtention du diphénylène mercure.

CONCLUSIONS DU CHAPITRE III

1° Nous améliorons les conditions de préparation de l'o-o'-dibromodiphényle.

2° L'action de l'amalgame de sodium à 1 % et à 2,7 % sur l'o-o'-dibromodiphényle ne conduit pas au diphénylène mercure. Nous isolons un composé mercuré fusible à 170° pour lequel nous proposons une formule structurale. La formation de ce dérivé s'interprète par la double action (mercurante et réductrice) de l'amalgame de sodium.

3° L'action du tellure sur ce produit fusible à 170° nous donne du diphényle et un corps que nous supposons être du diphénylène tellure que nous transformons immédiatement en son dérivé dibromé. La formule proposée pour le composé mercuré explique bien cette réaction.

CHAPITRE IV

Profitant des essais précédents, dans ce chapitre nous nous sommes proposé de fermer le cycle pentagonal du diphénylène mercure en deux étapes, c'est-à-dire partir d'un composé comme le chloromercuro-2-diphényle, dans lequel il existe déjà une orientation du groupement HgCl et essayer par l'élimination d'HCl d'aboutir au diphénylène mercure; la réaction en vue peut être schématisée par l'équation suivante :



Pour obtenir le chloromercuro-2-diphényle, encore inconnu, nous appliquons la méthode générale de préparation des dérivés organo-mercuriques donnée par Nesmejanow (1) qui part d'un sel du diazo d'une amine et forme un complexe en présence de bichlorure de mercure et décompose ce complexe par la poudre de cuivre fraîchement préparée; la suite de ces réactions peut être présentée d'une façon générale comme suit :



Le 2 amino-diphényle se prépare à partir de la diphénylamide-2.

(1) *B.*, 62 1929, 1010.

Préparation de la diphenyl amide — 2.

On chauffe à l'ébullition pendant 2 heures 200 gr. de fluorénone pure en solution dans un litre de toluène, avec 70 gr. d'amidure de Na pulvérisé. Il se produit un abondant précipité et dans quelques cas la masse se colore en bleu (2). La réaction terminée, on ajoute goutte à goutte, à froid, 50 gr. d'eau. L'amide est cristallisée dans l'alcool, $F = 177^{\circ}$.

Préparation de l' amino — 2 — diphenyle.

L'amide se transforme en amine suivant les indications ci-dessous : 50 gr. d'amide séchée, finement pulvérisée (tamis 120), sont empâtés avec 300 gr. d'eau. On prépare d'autre part une solution fraîche d'hypobromite de Na en dissolvant 70 gr. de brome dans 140 gr. de soude caustique et 800 gr. d'eau. On ajoute par petites portions la solution d'hypobromite dans la suspension d'amide; la température s'élève alors vers 45° . Après avoir laissé reposer pendant 2 heures, on soumet le tout à un entraînement à la vapeur d'eau.

L'amine est ensuite extraite au trichlorométhane.

La purification a été effectuée sur le dérivé acétylé, fusible à 121° (3).

(2) HALLER et BAUER, *C. R.*, 147 (1908), 824, attribuent cette coloration à la présence du sodium dans l'amidure. Mais les recherches récentes sur les métaux cétyles nous incitent à penser qu'il s'est formé un sodium cétyle à partir de la fluorénone.

(3) Thèse M. Chaix Nancy 1936.

**Passage du dérivé acétylé de l'amino - 2 - diphényle
au sel chlorhydrique de l'amine.**

Dans un ballon à deux tubulures latérales, surmonté d'un réfrigérant ascendant, muni d'un agitateur mécanique, nous chauffons à l'ébullition 45 gr. de dérivé acétylé de l'amino-2-diphényle avec un excès d'acide chlorhydrique concentré du commerce (225 cc.).

L'opération dure 2 h., tout se dissout à chaud; par un refroidissement rapide (eau et glace) tout en agitant, on précipite le sel chlorhydrique de l'amine en grains très fins.

DIAZOTATION. — La diazotation se fait dans ce milieu d'acide concentré. En entourant le ballon par un mélange de glace et de sel, nous abaissons la température jusqu'à ($0^{\circ} + 2^{\circ}$), alors, au moyen d'une ampoule à brome, nous laissons couler goutte à goutte 77 cc. de solution de NO^2Na à 19 %.

REMARQUE. — La diazotation dans ce milieu ne peut pas être suivie au moyen du papier amido-ioduré, car le papier bleui par NO^2H est décoloré par l'acide chlorhydrique concentré. Une fois la quantité théorique du nitrite introduite, il faut alors faire un prélèvement, diluer dans de l'eau glacée et effectuer la touche au papier amido-ioduré.

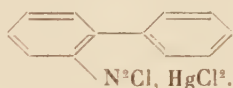
**Action de Cl^2Hg
sur le diazo de l'amino - 2 - diphényle.**

L'opération se fait dans l'appareil décrit ci-dessus.

Nous mettons dans le ballon une solution de 56 gr. de Cl^2Hg dans 56 gr. d'acide chlorhydrique concentré. On refroidit extérieurement à ($0^{\circ} + 1^{\circ}$) par un mélange

de glace et de sel; alors, au moyen d'une ampoule à brome, nous laissons couler goutte à goutte la solution de diazo tout en agitant; il se forme instantanément un précipité jaune; quand tout le diazo est introduit, on agite encore une demi-heure, on laisse reposer, on essore sur un entonnoir en pâte de verre, on lave à l'eau, à l'alcool et à l'éther.

Nous obtenons ainsi un complexe jaune pulvérulent, de formule :



Le rendement est théorique.

Décomposition du complexe en présence de poudre de cuivre.

Nesmejanow, dans ses réactions, mélange le complexe avec la quantité théorique correspondante (2 atomes par molécule) de cuivre, et pour 12 gr. environ de ce mélange il ajoute de 30 à 50 cc. d'un solvant convenable, en général de l'acétone et agite fortement, en refroidissant extérieurement si c'est nécessaire.

Dans notre cas, cette opération ne nous a pas paru commode, car dès que nous ajoutons de l'acétone, le contact entre les grains s'établit et la décomposition se produit brusquement; nous avons alors préféré la technique suivante :

Nous faisons, à part, un mélange de 53 gr. du complexe bien sec avec 15 gr. de poudre de cuivre (fraîchement préparée, lavée à l'eau, à l'éther et séchée). Dans un ballon à deux tubulures latérales, muni d'un agitateur mécanique, nous introduisons 200 cc. d'acétone, nous refroidi-

dissons extérieurement par de l'eau; tout en agitant, nous projetons dans l'acétone, par une des tubulures, en plusieurs fois, le mélange du complexe et du cuivre. De cette façon, la réaction marche très régulièrement; pas de décomposition brusque et pas d'échauffement. Quand tout le mélange est introduit, on agite encore une heure, on laisse reposer pendant 24 heures, CuCl formé se dépose au fond du ballon, on essore sur un entonnoir en pâte de verre, on lave la masse solide à l'acétone.

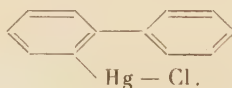
La partie acétonique, solution rougeâtre, est soumise à la distillation sous vide; après le départ de l'acétone, nous obtenons 15 gr. de chloro-mercuro-2-diphényle brut, légèrement brun, $F = 165^{\circ}$, rendement 34 %.

PROPRIÉTÉS. — Ce corps est très soluble dans l'acétone, le chloroforme; il est soluble dans l'éther, le benzène, le toluène, le xylène, presque pas soluble dans l'eau à froid, difficilement soluble dans l'alcool à froid, mais soluble à chaud et, par refroidissement de ce dernier, il cristallise sous forme d'aiguilles blanches fibreuses fondant à 165° - 167° ; nous séparons ainsi 14 gr. de produit pur.

Dosage du Cl :

Poids de substance	AgCl pesé	% Cl trouvé	% Cl calculé
0,2070	0,0776	9,27	9,12
0,1710	0,0650	9,42	9,12

Nous ne discuterons pas la formule de ce composé, qui est donnée par son mode de préparation et vérifiée par sa coupure, dont nous parlerons dans les essais suivants. Nous admettons donc avoir en mains le corps de formule :



**Essais de cyclisation
du chloro-mercuro-2-diphényle.**

1° Action de la chaleur sur le chloro-mercuro-2-diphényle.

Dans un rectificateur de 50 cc. chauffé dans un bain de limaille de fer, nous introduisons 2 gr. de chloro-mercuro-2-diphényle; nous élevons progressivement la température jusqu'à 380°; on n'observe aucun dégagement d'acide chlorhydrique, mais déjà à température plus basse, 200°-250°, il se forme un produit blanc qui se dépose le long du col du rectificateur. Le chauffage terminé, on laisse refroidir; on extrait plusieurs fois à l'éther anhydre, on essore; on a ainsi deux parties :

- a) Une solution éthérée;
- b) Une masse solide sur le filtre.

Nous les examinons comme suit :

a) Après évaporation de l'éther, on laisse cristalliser. Un produit blanc légèrement jaunâtre se dépose, qui, après une purification dans l'éther de pétrole (40°-45°) se présente complètement blanc; ce corps est identifié avec le diphényle par son point de fusion $F = 71^\circ$ et d'ailleurs mélangé avec un échantillon connu de ce dernier, le point de fusion ne change pas.

b) Est constituée par un produit minéral cristallisé en aiguilles blanches brillantes, mélangées avec des pellicules noires organiques (corps carbonisés). Le traitement à tous les solvants habituels ne nous permet pas de faire une séparation : rien ne se dissout, ce n'est qu'au moyen d'un procédé physique, c'est-à-dire en laissant flotter les pellicules dans l'eau que les aiguilles blanches tombent au fond et nous les séparons.

PROPRIÉTÉS. — Elles sont insolubles dans l'eau, l'acide chlorhydrique concentré, l'acide nitrique, se subliment, noircissent au contact de l'ammoniaque; oxydées par l'eau régale, elles se dissolvent. La solution évaporée à sec sur un bain-marie, laisse un précipité qui, repris par de l'eau, nous donne une solution qui présente toutes les réactions analytiques des sels mercuriques; de ces essais nous concluons que les cristaux blancs du début sont du chlorure mercurieux ; HgCl transformés par oxydation en chlorure mercurique.

Nous constatons que sous l'action de la chaleur le chloro-mercuro-2-diphényle se décompose suivant :



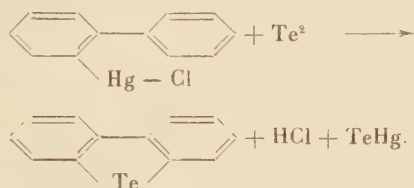
Mais comment expliquer la formation du diphényle ? D'où vient l'hydrogène nécessaire ? Nous ne voyons aucune autre source que des traces d'humidité, ou la partie organique carbonisée, car au cours de notre opération nous ne trouvons pas d'autre composé organique défini.

Il est à noter que cette décomposition est quantitative, puisque sur 2 gr. de chloro-mercuro-2-diphényle mis en œuvre, nous séparons 1 gr.-1,5 gr. d' HgCl .

2° Action de la chaleur sur un mélange de tellure et de chloro-mercuro-2-diphényle.

Il nous a paru probable que le déplacement du mercure par le tellure conduirait en même temps à une cyclisation de la molécule (cette hypothèse est comparable à la réaction que nous avons vue dans le chapitre III lors du traitement du composé mercuré par le tellure qui

conduit au tellurure de diphénylène), donc la réaction ainsi conçue se schématise :



Nous nous sommes proposé d'étudier cette action qui était intéressante, même dans le cas où la cyclisation n'aurait pas lieu, car elle nous aurait permis de préparer le chloro-telluro-2-diphényle que nous aurions essayé de cycliser dans une opération ultérieure.

MODE OPÉRATOIRE. — 5 gr. de chloro-mercuro-2-diphényle sont mélangés avec 2 gr. de Te tamisé. Ce mélange est introduit dans un rectificateur de 50 cc. muni d'un agitateur mécanique et chauffé au moyen d'un bain métallique (copeaux de cuivre), un thermomètre placé dans ce bain nous permet de suivre l'ordre de grandeur de la température; nous chauffons progressivement, en contrôlant la formation d'HCl au bout du tube du rectificateur. Ce n'est qu'à 290° que commence à se dégager de l'acide chlorhydrique, et à 300° le dégagement est rapide. Nous fixons la température à 290° pendant une heure et demie; le dégagement terminé, nous arrêtons le chauffage et l'agitation et nous laissons refroidir.

Aspect du rectificateur. — Tout le long du col du rectificateur on aperçoit des grains blancs cristallins, et, au fond, une huile brune épaisse, mélangée d'une poudre jaune-verte.

TRAITEMENTS. — Nous reprenons le tout par de l'éther anhydre, nous essorons sur un entonnoir en pâte de

verre, nous lavons plusieurs fois par le même solvant; on obtient ainsi deux parties :

a) Un filtrat éthéré;

b) Une masse solide sur le filtre

que nous traitons de la façon suivante :

a) Est une solution d'une couleur jaune-rouge, qui, par évaporation de l'éther, laisse cristalliser un produit d'odeur diphénylique. Une fois essoré, purifié, il fond à 71°. Ce corps est identifié avec le diphényle. Le filtrat est une huile rougeâtre, sentant le diphényle; elle ne cristallise plus par refroidissement; un traitement à l'éther de pétrole (40°-45°), afin d'enlever le diphényle, rend cette huile visqueuse, mais nous avons remarqué qu'en la traitant par un excès d'éther anhydre, un corps blanc jaunâtre précipite, que nous essorons. Cette opération, répétée deux à trois fois, nous permet de séparer 0,1 gr. d'un corps telluré qui n'est plus soluble dans l'éther, et le filtrat éthéré laisse cristalliser de nouveau du diphényle. Nous expliquons ce fait en disant que ce composé blanc insoluble dans l'éther se dissout dans une solution concentrée de diphényle et empêche la cristallisation de ce dernier; une fois le milieu dilué, ce corps précipite; le diphényle, ainsi débarrassé de ce produit, cristallise.

PROPRIÉTÉS. — C'est un corps blanc-jaunâtre, telluré et halogéné, ne fond pas, se décompose, insoluble dans l'éther, très peu soluble dans l'acétone, soluble dans le chloroforme à froid, d'où il cristallise sous forme de plaques jaunes brillantes.

Dosage de Te.

Produit initial	Te pesé	Te %
0,01140	0,00295	25,8

b) C'est un mélange dans lequel on aperçoit à l'œil des grains brillants de tellure, des aiguilles blanches d'un composé minéral, et une poudre organique jaune-verdâtre. La séparation est difficile, car ce dernier produit est presque insoluble dans tous les solvants habituels: l'éther, l'éther de pétrole, l'acétone, le chloroforme, le benzène, l'acide acétique, le tétrachlorure de carbone, le nitrobenzène, le sulfure de carbone, l'acétate d'éthyle... Mais il est très peu mouillé par l'éther. C'est par lévigation avec ce solvant que nous le séparons à peu près de la partie minérale dans laquelle nous constatons la présence de tellure libre et de HgCl (identifié comme précédemment). Nous n'avons pas pu purifier ce composé organique, ni l'identifier.

REMARQUE. — Cette réaction est essentiellement fonction de la température. Répétée à $t > 300^\circ$, nous avons pu identifier HgCl , le diphényle, HCl ; quant aux composés tellurés, ils ne sont pas toujours identiques, subissant certaines décompositions; on sépare toujours en traces des combinaisons dans lesquelles le pourcentage de tellure varie.

Essai de discussion de ces résultats.

La formation du diphényle et ClHg s'interprète comme précédemment par la décomposition de chloro-mercuro-2-diphényle (qui a lieu à $t < 280^\circ$) par la réaction suivante :



Notons que c'est même la réaction principale.

Il n'y a aucun doute que le mercure est substitué par le tellure.

Quant au dégagement d'HCl il nous pousse à admettre qu'il y a une cyclisation, mais les produits finaux, sous l'action de la chaleur et dans ce milieu complexe, gaz chlorhydrique, diphényle libre, par des transformations ultérieures, conduisent à des corps tels que :



Il nous a paru inutile de continuer l'étude de cette réaction, qui exige une température à laquelle le chloro-mercuro-2-diphényle se décompose en grande partie.

3) Action du chlorure d'aluminium sur le chloro-mercuro-2-diphényle.

L'idée est de profiter de l'action déchlorhydratante du chlorure d'aluminium afin de pouvoir opérer à une température plus basse.

MODE OPÉRATOIRE. — Dans un ballon à 2 tubulures latérales, porteur d'un agitateur mécanique, d'un thermomètre et d'un tube à chlorure de calcium ouvert à l'air, nous dissolvons 5 gr. de chloro-mercuro-2-diphényle dans 160 gr. de nitrobenzène fraîchement distillé et séché (la dissolution est très lente, elle exige de 2 à 3 heures d'agitation à froid).

Nous faisons à part une solution de 5 gr. de $\text{Cl}^{\text{e}}\text{Al}^{\text{s}}$ dans 200 gr. de nitrobenzène anhydre (tout l'appareil est soigneusement séché). Au moyen d'une ampoule à brome,

nous laissons couler cette solution sur le chloro-mercuro-2-diphényle. Nous agitons fortement en chauffant de 70° à 75°; la couleur du mélange change peu à peu et devient plus foncée; l'opération dure 8 heures; à la fin la température a été portée jusqu'à 80°. On a une solution brun-noir qu'on laisse refroidir.

TRAITEMENTS. — Nous hydrolysons le tout avec de l'eau chlorhydrique, en agitant fortement; on décante le nitrobenzène, lave à l'eau. Nous obtenons ainsi deux parties :

a) Solution nitrobenzénique. Après séchage, elle est soumise à la distillation sous vide (19 mm Hg). Tout le nitrobenzène passe vers 95°; il reste dans le rectificateur quelques gouttes (1,8 gr.) d'une huile noire.

On enlève toute trace de nitrobenzène par une seconde distillation dans un rectificateur plus petit (50 cc.); le reste ne cristallise pas par refroidissement. Nous agitons alors fortement avec de l'éther anhydre, nous décantons une solution jaunâtre qui dépose par refroidissement des traces de diphényle $F = 71^\circ$. La masse insoluble, d'aspect visqueux, est très peu soluble dans les solvants habituels; c'est encore le chloroforme qui la dissout le mieux, mais rien ne cristallise.

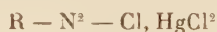
b) Une solution aqueuse que nous extrayons plusieurs fois par le chloroforme; nous décantons. La distillation de la partie chloroformique ne nous donne que quelques gouttes de nitrobenzène. Une distillation plus poussée de cette fraction, afin d'enlever le nitrobenzène, laisse des traces d'une huile noire indistillable et incristallisable. Par distillation de la partie aqueuse débarrassée du nitrobenzène, on arrive à une solution concentrée d'une couleur jaunâtre qui présente toutes les réactions des sels mercuriques. Nous l'évaporons alors sous vide sulfu-

rique, jusqu'à siccité, et nous vérifions qu'il n'y a plus de produit organique.

De cette expérience nous concluons encore à une coupure de la molécule de chloro-mercuro-2-diphényle en chlorure mercureux et diphényle, avec cette différence que la partie organique, dans cette opération, est transformée presque intégralement en corps non identifiâbles, résineux, et la partie minérale, « HgCl », sous l'action des réactifs, subit une oxydation et passe à l'état de sel mercurique « HgCl^2 », puisque nous le trouvons dans la solution aqueuse.

CONCLUSIONS DU CHAPITRE IV.

Par application de la réaction de Nesmejanow, nous préparons le chloro-mercuro-2-diphényle, jusqu'alors inconnu, nous étudions les propriétés de ce composé. Au cours de cette synthèse, nous donnons une méthode plus souple de décomposition du complexe :



Les essais de cyclisation de chloro-mercuro-2-diphényle nous conduisent généralement à une coupure en diphényle et chlorure mercureux; nous avons constaté encore la substitution du mercure par le tellure, mais malheureusement cette action a lieu à une température où le produit de départ se décompose en grande partie, de ce fait les rendements en produits tellurés sont négligeables, et à cause de la complexité du milieu réactionnel, certaines transformations se produisent, de telle sorte que les produits finaux ne sont pas définis.

APPENDICE

Dans cette partie, nous exposerons brièvement les méthodes de dosage que nous avons employées au cours de ce travail. Comme nous ne disposions que de petites quantités de substances, nous fûmes obligé d'utiliser les méthodes de micro et semi-microanalyses.

Microdosage du tellure.

La méthode de dosage du tellure est due à Lenher et Hamberger (1) et Gutbier et Huber (2). H.-D.-K. Drew et C.-R. Porter (3) appliquent cette méthode à la micro-analyse; elle consiste à décomposer la matière organique par l'acide nitrique dans un tube scellé et à précipiter le tellure au moyen de SO_2 et de chlorhydrate d'hydrazine en milieu chlorhydrique. Les auteurs remarquent qu'il n'y a pas trace de tellure dissous dans l'acide après la précipitation, contrairement à ce qu'admettait Henke (4). Le tellure est filtré sur un creuset micro-Gooch, séché et pesé. C'est cette méthode que nous emploierons.

DÉTAILS EXPÉRIMENTAUX. — 10-15 mmg de substance pesée dans un petit tube de 5 mm. de diamètre et 30 cm.

(1) *J. Am. chem. Soc.*, 30 (1908), 387.

(2) *Z. anal. chem.*, 53 (1914), 430.

(3) *Chem. Soc.* (1929), 2091.

(4) *Z. anorg. chem.*, (1912), 282.

de long, sur une balance sensible au 1/100 mg. sont décomposés par 0,3 cc. d'acide nitrique fumant ($d = 1,50$) dans un tube de 14 mm. de diamètre extérieur et 20 cm. de long; on chauffe au moyen d'un four électrique à 300° pendant 3 heures. Le liquide est versé dans un petit vase en porcelaine; on rince le tube avec de l'eau et le liquide est évaporé à siccité sur bain-marie, le résidu est redissous par addition de 3 cc. d'HCl à 10 %; cette solution est évaporée jusqu'à consistance sirupeuse, la capsule en porcelaine est recouverte d'un verre de montre; on ajoute alors 3 cc. d'HCl à 10 % et 3 cc. de solution aqueuse de SO^3 fraîchement préparée et saturée, et 2 cc. de chlorhydrate d'hydrazine à 15 %. Ce mélange est chauffé pendant 10 minutes sur le bain-marie, avec additions graduelles de 2 nouveaux centimètres cubes de solution de SO^3 . Le tellure précipité prend alors un aspect coagulé et le liquide surnageant est incolore. On filtre, on lave à l'eau chaude, et à l'alcool; on sèche sous vide et on pèse.

REMARQUE I. — Pour filtrer le tellure, nous employons de petits entonnoirs cylindriques en pâte de verre. Comme les auteurs le font remarquer, le même creuset ou l'entonnoir peut être utilisé plusieurs fois sans enlever le précipité : le tellure précipité n'a pas tendance à s'oxyder.

REMARQUE II. — Dans la plupart de nos dosages, après la destruction de la matière organique par l'acide nitrique à chaud, nous avons observé la formation d'un précipité blanc qui n'est pas soluble dans le milieu; de ce fait le rinçage du tube, et l'enlèvement du précipité devenaient impossibles. En premier lieu, nous avons agi sur la quantité d'acide nitrique employée et sur le temps de chauffage; mais les modifications de ce genre n'ont

pas supprimé cette difficulté. Nous avons alors eu l'idée d'ajouter une à deux gouttes d'acide chlorhydrique à 10 % après l'ouverture du tube, et en effet le précipité se dissout facilement. Il n'y a pas formation d'un composé chloré du tellure volatil à la température du bain-marie, la régularité de nos dosages nous rassure sur ce point (vérifié sur la diphenyle tellurine pure). Sans étudier chimiquement la nature de ce précipité, nous croyons avoir un oxynitrate de tellure décrit insoluble dans l'acide nitrique fumant et chaud. Notons enfin que le dosage est exact, de 0,1 à 0,5 % près.

Semi-microdosage du mercure.

La littérature chimique abonde en méthodes de dosage du mercure : volumétriques, gravimétriques, colorimétriques, utilisant des réactifs plus ou moins variés pour la destruction de la matière organique : ainsi H. ter Meulen (5) détruit la matière par Na²S pour transformer le mercure en sulfure, lequel est réduit par l'hydrogène; le mercure est recueilli dans un tube en quartz et on le pèse. Ferminoie et Wagner (6) décomposent la substance par le persulfate d'ammoniaque et de potasse et par l'acide sulfurique concentré; on distille le mercure à l'état de chlorure en chauffant dans un courant d'HCl concentré, puis on précipite à l'état de mercuriothiocyanate de zinc que l'on dose à l'iodate. Suivant les indications de G. Witt (7) on arrive à doser 0,5 mg. de mercure par kilogr. de substance organique. Cette méthode consiste à détruire la matière organique et à précipiter le mercure

(5) *Rec. tr. ch. D. B.*, 45 (1926) 368.

(6) *Am. ch. soc.*, 33 (1931). 2468.

(7) *Bul. soc. ch. biol.*, 12 (1930). 510

par H^2S en présence de SO^4Ba , qui rassemble les sulfures. Ceux-ci sont dissous dans un peu d'eau régale et la solution traitée par la soude précipite les oxydes. On les recueille et on les dissout dans l'acide nitrique, puis on dilue convenablement. Un fil de cuivre décapé est mis pendant trois jours dans cette solution; on le lave et on le sèche. On forme des taches sur un papier imprégné de nitrate d'argent ammoniacal et l'on compare ces taches avec celles produites avec des doses connues de mercure.

J.-J. Rutgers (8) brûle la matière organique en tube ouvert dans un courant d'oxygène chargé de vapeurs d'eau régale; le mercure est transformé en Cl^2Hg . Celui-ci est ensuite décomposé par l'électrolyse en solution aqueuse suivant une technique décrite par A. Verdino (9) et modifiée par l'auteur.

Nous ne citons que quelques méthodes types. Nous emploierons cette dernière qui nous a paru plus simple et plus rapide; nous opérerons à l'échelle du semi-microdosage, en modifiant légèrement l'appareil.

DÉTAILS EXPÉRIMENTAUX. — L'auteur réalise la combustion de la substance dans un tube analogue au tube à perles décrit par H. Pregl pour le dosage des halogènes. Il note toutefois que les lames de platine ne sont pas nécessaires. Nous employons (*fig. 1*) un tube en quartz transparent de 1,5 cm. de diamètre et de 40 cm. de long, rempli jusqu'à un tiers par des perles en verre soigneusement lavées et séchées; pour réaliser l'étranglement décrit par H. Pregl, nous nous servons d'un tube effilé, en quartz, de 2 cm. de long et d'un diamètre légèrement inférieur à celui du tube à combustion, placé en avant des perles. Le tube ainsi préparé communique par l'intermé-

(8) *C. R.* (1930), 746.

(9) *Microchimie*, 6 (1928), 5-12.

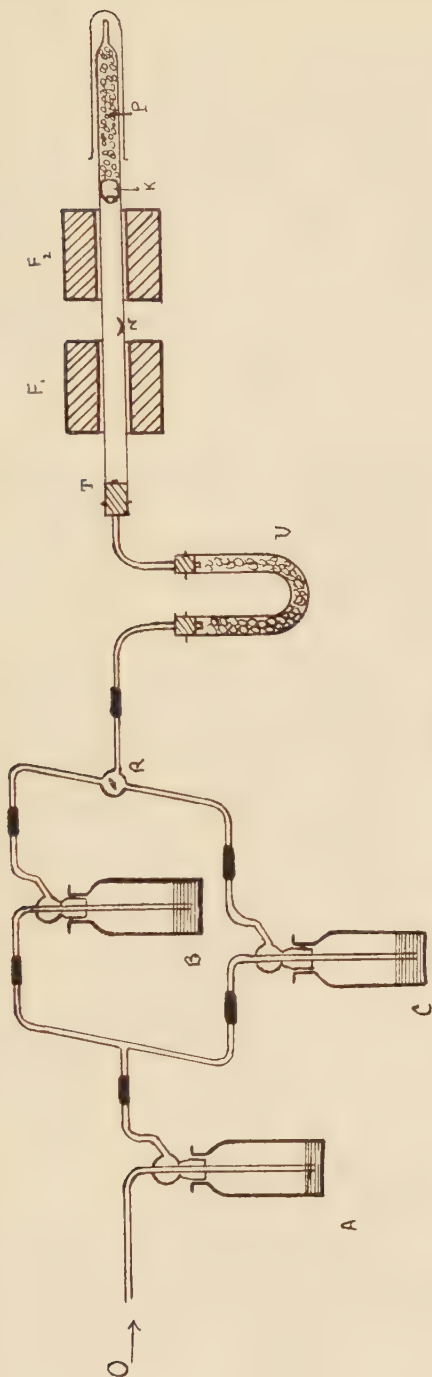


Fig. 1.

- A. Comple-bulles renfermant de l'eau.
 B. Laveur contenant de l'eau régale.
 C. Laveur à SO_2H_2 .
 R. Robinet à trois voies.
 U. Tube à chlorure de calcium.
 T. Tube à combustion.
 N. Micronacelle.
 F¹. Four fixe.
 F². Four mobile.
 K. Petit tube en quartz.
 P. Perles en verre.

diaire d'un tube en U rempli de chlorure de calcium (l'auteur ajoute également un laveur à eau) à un robinet à trois voies. L'oxygène traverse un compte-bulles renfermant quelques gouttes d'eau et arrive dans un tube en Y pouvant conduire le gaz dans deux directions. Ces deux chemins aboutissent au robinet à trois voies. En suivant l'un d'eux, l'O passe dans un flacon laveur contenant de l'eau régale et se charge en vapeurs acides, en suivant l'autre il reste pur.

COMBUSTION. — 0,03-0,05 gr. de substance placés dans une micronacelle en porcelaine sont pesés sur une balance au 1/100 de mg. (l'auteur opère sur 5 mg. et utilise une balance au 1/1.000 de mg.) et introduits dans le tube à combustion. On fait alors passer un courant d'oxygène chargé de vapeurs acides, et on chauffe le tube au moyen d'un four électrique (l'auteur utilise une rampe à gaz). Quand le tube est porté au rouge, nous brûlons la substance au moyen d'un deuxième four mobile. La combustion demande de 15 minutes à une demi-heure. On cesse alors tout le chauffage et on balaie le tube avec de l'oxygène pur. Le bichlorure de mercure s'est déposé sur les premières perles. Après le refroidissement, nous lavons les perles et le tube avec de l'eau (au total 200 cc. environ).

Les liquides de lavage sont recueillis directement dans le vase d'électrolyse, qui n'est autre que l'appareil de Thiele, en pyrex, pour la détermination des points de fusion. Sa capacité utile est de 300 cc. environ.

Dorure de la cathode.

Nous employons le procédé de A. Verdino (*loc. cit.*, 9). Le cylindre de toile de platine de 4 cm. de long et de 2,5 cm. de diamètre formant cathode est doré par élec-

trolyse de la solution suivante : chlorure d'or, séché au bain-marie provenant de l'attaque de 0,5 gr. d'or pur par l'eau régale, additionné de 50 cc. d'eau et 6,5 gr. de KCN pur. On opère sous 3,5 volts et 0,3 à 0,4 ampère à 55° pendant deux heures. L'anode est formée d'une spirale de platine.

Electrolyse.

La cathode dorée est lavée, séchée et pesée à 1/100 de mg. Le vase contenant la solution mercurique est monté sur un support à électrolyse (*fig. 2*). Après avoir mis en place les électrodes, on dilue avec un peu d'eau distillée afin d'atteindre le niveau de l'orifice supérieur du tube

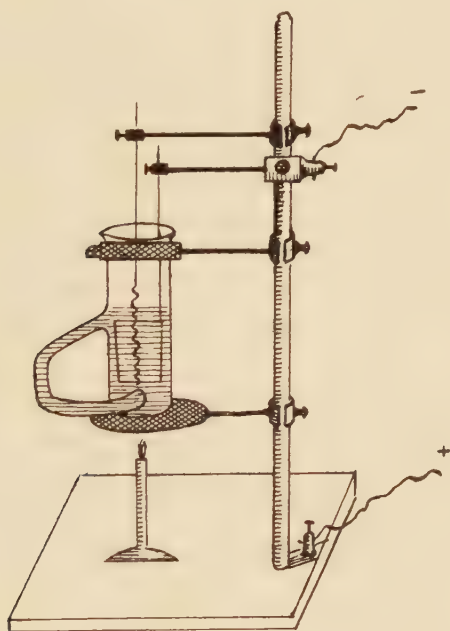


FIG 2,

latéral. On ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique. On fait passer le courant provenant d'un accumulateur à 4 volts, son intensité est égale à 0,3 ampères.

Le liquide est chauffé à 40° par un microbrûleur disposé au-dessous du tube vertical, ce qui provoque un mouvement ascendant du liquide, facilité d'ailleurs par le dégagement des bulles gazeuses s'élevant des électrodes.

Lorsque l'électrolyse est achevée (après 40 minutes environ), on retire rapidement les électrodes. La cathode est lavée, séchée, pesée et l'augmentation de son poids nous donne la quantité du mercure contenue dans le composé.

REMARQUE I. — Cette méthode de dosage du mercure donnée par J.-J. Rutgers (*loc. cit.*, 8) appliquée par nous, sur une échelle plus grande et avec un appareillage simplifié, a donné des résultats concordants à 1 % près (vérifiés sur le diphenyle mercure pur), ce qui était pratiquement suffisant pour le contrôle de nos produits.

REMARQUE II. — Pour débarrasser la cathode du mercure déposé, nous la soumettons à l'action de la chaleur, sous vide. A cet effet, nous utilisons une éprouvette en pyrex reliée à la trompe à vide et nous chauffons vers 200°-250°.

Enfin, pour enlever l'or déposé directement sur le platine, nous employons le procédé de W. Dupré, indiqué par Riban (10), consistant dans le traitement à chaud de la cathode, par une solution d'anhydride chromique dans l'acide chlorhydrique concentré qui dissout l'or sans attaquer le platine.

(10) *Traité d'analyse quantitative par électrolyse* (1899), 139.

Semi-microanalyse de carbone et d'hydrogène.

Nous employons exactement la méthode et l'appareil utilisés couramment depuis plusieurs années au laboratoire de M. Courtot et mis au point par M. Chaix (11).

Dosages des halogènes.

Nous utilisons le mode opératoire décrit par Carius.

Dosages des halogènes dans les composés tellurés.

H.-D.-K. Drew (12) fait remarquer qu'on peut doser les halogènes avec exactitude même en présence du tellure; à cet effet il décompose la matière organique par l'acide nitrique concentré contenant un excès de nitrate d'argent; il paraît que dans ces conditions on ne précipite que les halogénures d'argent. Mais d'après la remarque faite par nous sur le dosage de tellure, nous n'avons pas pu employer cette méthode.

(11) *Bull.*, 53 (1933), 697. Thèse de doctorat ès sciences physiques, Nancy 1936.

(12) *Chem. Soc.* (1929), 2091.

CHAPITRE V

La voie indirecte que nous nous étions proposé de suivre dans les deux chapitres précédents pour arriver au tellurure de diphénylène était dictée par ce que la littérature chimique nous enseigne sur les nombreuses méthodes permettant d'accéder aux composés organo-mercuriques et la facile substitution du tellure au mercure. Notre expérimentation dans ce domaine nous montre que la synthèse du diphénylène mercure est en elle-même un problème difficile dont la solution, par suite, est aussi intéressante que celle de la synthèse du tellurure de diphénylène. Les résultats que nous nous proposons de reprendre plus tard n'ayant pas été satisfaisants, nous avons jugé bon pour rester dans l'idée directrice de notre travail d'entreprendre l'étude des méthodes conduisant directement aux combinaisons organo-tellurées. En effet, les halogénures de tellure ont été des réactifs précieux du point de vue synthèse; ils ont joué un rôle important dans le développement de la chimie organique du tellure, comme nous l'avons exposé brièvement dans l'introduction. Nous attirerons tout d'abord l'attention du lecteur sur la préparation de la phénoxytellurine, composé tricyclique, réalisé par H.-D.-K. Drew (1) parce que notre travail est parallèle à cette étude.

(1) *Chem. Soc.* (1926). 223.

Le tétrachlorure de tellure et le diphényl éther se condensent doucement, mais presque complètement, quand ils sont chauffés ensemble en solution chloroformique pendant 26 h.; il se dégage ClH et il se forme un trichlorure jaune dans lequel le Cl^3Te remplace un hydrogène du noyau aromatique. Cette substance est le p-phénoxyphényl trichlorure de tellure :



qu'une réduction avec une solution aqueuse de métabisulfite de potassium transforme en une substance cristalline, rouge pourpre : le p-p' diphénoxy-diphényl ditellure :



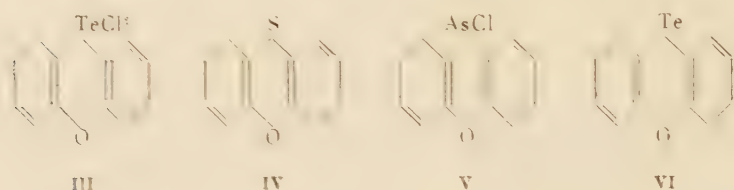
lequel montre un poids moléculaire normal par cryoscopie dans le benzène. La formation de ce composé établit que l'atome de tellure peut entrer dans un noyau aromatique sans l'aide du réactif de Grignard (voir Morgan et Drew, 2).

D'après ces expériences, le groupe Cl^3Te entre dans le noyau aromatique presque exclusivement dans une seule position. Ceci est démontré par l'absence d'un isomère du trichlorure de tellure dans les sous-produits de cette condensation et par l'homogénéité du ditellurure obtenu après la réduction.

Le $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{TeCl}_3$ fond à 156° ; mais s'il est chauffé au delà de 200° , il se produit une condensation ultérieure intramoléculaire avec dégagement de ClH et il

(2) *Chem. Soc.*, 127 (1925), 2307.

se forme un produit cristallin coloré : la 10-10 dichloro-phénoxytellurine; cette substance contient l'atome de Te dans une position di-ortho par rapport à l'atome d'O; par des considérations stéréochimiques et par l'existence de structures analogues dans le cas des composés du soufre et de l'arsenic pour lesquels la constitution est nettement établie (3), l'auteur lui assigne la formule (III) :

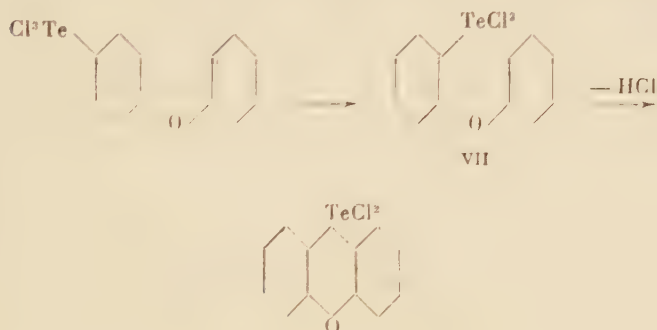


Une nouvelle preuve est offerte par la réduction rapide du dichlorure (III) en une substance cyclique jaune cristalline : la phénoxytellurine et encore par sa stabilité chimique et physique, qui ne laisse pas de doute sur la structure tricyclique.

La formation du composé cyclique telluré à partir du trichlorure (I) fait penser que ce dernier doit être en réalité un composé ortho (VII). Depuis, il a été démontré (Morgan et Drew, *loc. cit.*) que dans les condensations analogues avec le phénétol le groupement Cl^{Te} prend exclusivement la position para par rapport à l'éthoxy; dans le cas présent, par analogie, une orientation para par rapport au groupement phénoxy peut être envisagée. Il reste ainsi probable que le trichlorure (I) est un dérivé para et quand on le chauffe au-dessus de son point de fusion, il subit une isomérisation, se changeant en dérivé

(3) *Chem. Soc.*, 127 (1925), 544.

ortho (VII), lequel peut alors subir la condensation intérieure.



La meilleure méthode de préparation de la 10-10 dichlorophénoxytellurine (III) donne un rendement de 50%; elle consiste à chauffer jusqu'à 200° un mélange de Cl^3Te et de diphenyl éther en proportions moléculaires. La réaction se produit en deux étapes, marquées par le dégagement d'une molécule d'acide chlorhydrique, d'abord vers 120° et d'une seconde molécule vers 200° . Ces stades représentent respectivement la formation de trichlorure (I) et sa transformation en dichlorure (III). Le changement hypothétique du dérivé p en dérivé o doit se situer entre la température de fusion du trichlorure 156° et 200° . En maintenant la température vers 220° , on réduit le temps de chauffage à 5 heures; l'addition d'un peu de chloroforme au début du chauffage ou de petites modifications de même genre ne produisent pas de variations importantes dans le rendement qui est constant (50 %).

Profitant de ce travail, nous avons étudié l'action de Br^4Te et Cl^4Te sur le diphenyle. Outre des difficultés techniques (que nous indiquerons plus loin), nous avons remarqué que les tétrahalogénures de tellure réagissent

sur le diphényle en donnant des dérivés cycliques, mais pas avec autant de facilité et de souplesse que l'indique l'auteur dans le cas du diphényle éther et du Cl^{Te} . Examinant cette étude d'un point de vue comparatif, nous indiquerons les différences essentielles chaque fois que l'occasion s'en présentera.

Action du Br^{Te} sur le diphényle.

Le diphényle étant actuellement un produit industriel, nous n'insisterons pas sur sa préparation.

Préparation du tétra-bromure de Te.

Berzélius (4) le prépare par action directe du brome sur le tellure. La réaction est très vive. K. Ritter et V. Hauer (5) indiquent la technique suivante, que nous utiliserons :

Dans un ballon fermé, on met de petits morceaux de tellure avec de l'acide bromhydrique dilué; on ajoute du brome en petite quantité, on abandonne jusqu'à ce que tout le brome soit disparu, on répète cette opération afin d'attaquer complètement le tellure. La réaction se fait presque sans échauffement; par évaporation à sec de la solution rouge au bain-marie, on obtient du bromure de tellure sec.

REMARQUE. — L'attaque ainsi réalisée dure assez longtemps; il arrive qu'autour des morceaux de tellure se forme du Br^{Te} et la pénétration du brome à l'intérieur devient difficile et longue; aussi avons-nous préféré opérer dans un ballon à deux tubulures latérales, muni d'un

(4) *A. Ch.* (2), 58 (1835), 270.

(5) *J. fr. Prakt Ch*, 73-74 (1858), 98.

agitateur mécanique; 50 gr. de tellure finement tamisé sont recouverts d'acide bromhydrique et, au moyen d'une ampoule à brome, nous ajoutons goutte à goutte 200 gr. de brome. De cette façon, au bout de quelques heures, tout le tellure est attaqué; nous nous débarrassons de l'excès de brome en le distillant et en le recueillant dans une solution concentrée d'hyposulfite de sodium. Le Br^4Te obtenu est séché complètement sous vide.

PROPRIÉTÉS. — C'est une poudre jaune, $F = 380^\circ$, $E = 414^\circ$, sensible à l'eau :



très peu soluble dans l'éther anhydre, soluble dans l'alcool méthylique, soluble dans l'acétone. Après évaporation de la solution acétonique, on a une masse visqueuse et brune, lacrymogène.

Action de la chaleur sur un mélange de Br^4Te et de diphényle.

Une dizaine d'essais dans différentes conditions de température et de temps de chauffe ont été effectués, nous indiquerons seulement celui qui nous a donné des résultats au point de vue du produit cherché; nous insisterons sur les détails expérimentaux, afin de montrer combien cette action et surtout l'extraction et l'identification des composés formés est complexe, aussi ne voyons-nous là qu'un mode de formation du tellurure de diphénylène.

MODE OPÉRATOIRE. — 44,7 gr. de Br^4Te (1/10 mol.) et 15,4 gr. de diphényle (1/10 mol.) sont intimement mélangés dans un mortier sec. On sèche longuement ce mé-

lange sous vide sulfurique et potassique, et on l'introduit dans un ballon de 500 cc. surmonté d'un long tube qui se termine par un tube à chlorure de calcium; par l'intermédiaire d'un tube à boule, nous relions ce système à une fiole conique, contenant une quantité mesurée d'eau distillée plus quelques gouttes d'hélianthine, ce qui nous permet de contrôler le dégagement d'acide bromhydrique.

Nous commençons à chauffer le mélange au moyen d'un four électrique. Jusqu'à 200° il n'y a aucun dégagement d'acide. Ce n'est qu'à 225° que l'hélianthine vire au rouge. Nous chauffons jusqu'à 239°; il est à noter que nous n'observons pas de stades nets de dégagement. Celui-ci est irrégulier. Nous maintenons ainsi la température à 239° pendant 4 à 5 heures.

TRAITEMENTS. — L'erenmeyer pesé accuse une augmentation de poids de 5 gr. Le ballon refroidi contient une masse noirâtre d'aspect carbonisé que nous enlevons au moyen d'un agitateur en nickel; nous la réduisons en poudre dans un mortier sec; nous l'extrayons d'une façon répétée à l'éther anhydre, mais ce solvant se colore toujours en jaune (par ce procédé l'élimination complète de Br^{Te} en excès est presque impossible); nous filtrons, on a ainsi deux parties :

a) Une solution jaune éthérée;

b) Une masse solide, noirâtre, sur le plateau de l'essoreuse,

que nous examinons comme suit :

a) La solution éthérée est soumise à la distillation sous vide; après le départ de l'éther, il reste dans le rectificateur une masse pâteuse jaune, à odeur diphénylique, qui ne laisse rien cristalliser par refroidissement; nous l'extrayons alors par de l'éther de pétrole (45°-50°), nous

filtrons, la partie insoluble est lavée plusieurs fois à l'éther de pétrole; il reste sur le filtre 14 gr. d'une poudre jaune, minérale, tellurée, halogénée, que nous reconnaissons être du $\text{Br}^{\text{I}}\text{Te}$ (action sur l'eau, solubilité dans les solvants, point de fusion).

Le filtrat « éther de pétrole », légèrement jaunâtre, après le départ du solvant, laisse cristalliser un corps d'odeur diphenylique $F = 58^{\circ}\text{-}65^{\circ}$ (mal défini); ce produit est complètement soluble dans tous les solvants habituels : l'acétone, le chloroforme, l'alcool méthylique, le benzène... Après quelques cristallisations dans l'éther, nous enlevons des traces de $\text{Br}^{\text{I}}\text{Te}$ et nous l'obtenons complètement blanc. Certains essais : recherche du tellure, dosage d'halogène, cryoscopie dans le benzène, ne nous donnent aucun renseignement définitif. Ils nous renseignent cependant sur l'absence de tellure, la présence de traces d'halogène. Certainement nous sommes en présence d'un mélange. Vu la solubilité de ce produit dans tous les solvants, la séparation est difficile. Nous nous sommes adressé à l'éther de pétrole léger ($32^{\circ}\text{-}37^{\circ}$); en traitant ce produit par de petites quantités de ce solvant et essorant, il restait sur l'entonnoir en pâte de verre, un composé $F = 150^{\circ}\text{-}160^{\circ}$. En purifiant le composé ainsi séparé par l'acide acétique, nous avons obtenu des aiguilles fondant nettement à 164° . Or, le 4-4' dibromodiphényle fond à cette température. Une fois en possession de traces de ce composé, nous avons soumis le tout à une cristallisation fractionnée dans l'acide acétique, nous avons séparé le 4-4' dibromodiphényle et nous l'avons identifié par son point de fusion et par la preuve du mélange (6). Le restant est du diphenyle pur $F = 71^{\circ}$.

(6) Thèse de Chang Chao-Lin, Nancy 1931.

Il est à remarquer que ce dérivé ($F = 164^{\circ}$) se forme en très faible quantité par rapport au diphenyle (0,5-0,15 gr. sur 6 gr.). Le 4-monobromodiphenyle a été isolé, également dans la bromuration du diphenyle, mais malgré tous nos soins, nous n'en avons pas trouvé dans notre opération. Quel qu'il en soit, nous observons la dibromuration du diphenyle dans cette opération.

b) La partie solide est une poudre noir-gris; après séchage prolongé sous vide, nous l'extrayons plusieurs fois à l'acétone anhydre à chaud, nous filtrons, il reste sur le filtre 7 gr. d'un solide minéral que nous reconnaissons être du tellure libre par son aspect, sa dissolution complète dans l'acide sulfurique concentré, avec une coloration rouge-violet, sa combustion produisant une flamme bleu-verdâtre caractéristique. Il ne contient aucune trace d'halogène. Le filtrat acétonique, de couleur rouge-brun sombre, contient des produits lacrymogènes (peut-être de la bromacétone). Soumis à la distillation sous vide sur bain-marie, l'acétone commence à distiller et la masse s'épaissit; au bout d'un certain temps, nous apercevons au col du rectificateur quelques pellicules d'un produit blanc sale que nous avons eu le soin d'essorer; nous séparons ainsi 0,6 gr. d'un corps organique, blanc-gris, halogéné, telluré.

Propriétés. — Il ne fond pas, mais commence à se décomposer dès 210° (bleu Maquenne). Il est presque insoluble dans les solvants habituels, l'éther, l'éther de pétrole, l'alcool, le chloroforme, le benzène, le xylène, le sulfure de carbone. C'est l'acétone chaude son meilleur solvant et, de celle-ci, il cristallise par refroidissement sous forme de plaques blanc-gris. Malgré plusieurs essais nous n'arrivons pas à l'obtenir incolore, il reste toujours gris.

Dosage de Te.

Substance initiale	Te pesé	Te %
0,01453	0,00431	29,6

Nous observons un pourcentage de tellure voisin de celui exigé par le dibromure de diphénylène tellure (28,9 % de Te), l'excès de tellure est peut-être dû au tellure colloïdal qui le souille, d'où la couleur grise.

TRAITEMENT DE CE PRODUIT PAR LA SOUDE. — Parallèlement au passage du dibromure de diphénylène tellure à la diphénylène tellurine, il nous a paru intéressant d'étudier l'action de la soude sur ce corps; à cet effet nous le chauffons avec un excès de soude à 5 % vers 50°; nous essorons, il reste sur le filtre une poudre blanc-gris que nous lavons une à deux fois à l'eau. Nous séchons sous vide potassique.

PROPRIÉTÉS. — Cette poudre ne fond pas; elle se décompose vers 240° (bloc Maquenne); elle est presque insoluble dans les solvants habituels; c'est encore l'acétone qui la dissout le mieux; elle ne contient plus d'halogène.

Dosage de tellure :

Poids de substance	Te pesé	Te %
0,01504	0,00681	45,2

(le pourcentage de tellure est voisin de celui de la diphénylène tellurine : 43 % et encore plus de celui du tellure de diphénylène : 45, 52 %, mais comme nous sommes parti d'un produit souillé de tellure libre, non séparé au cours des transformations, nous admettons provisoirement que nous sommes en présence de la diphénylène tellurine, hypothèse qui sera vérifiée par la suite.

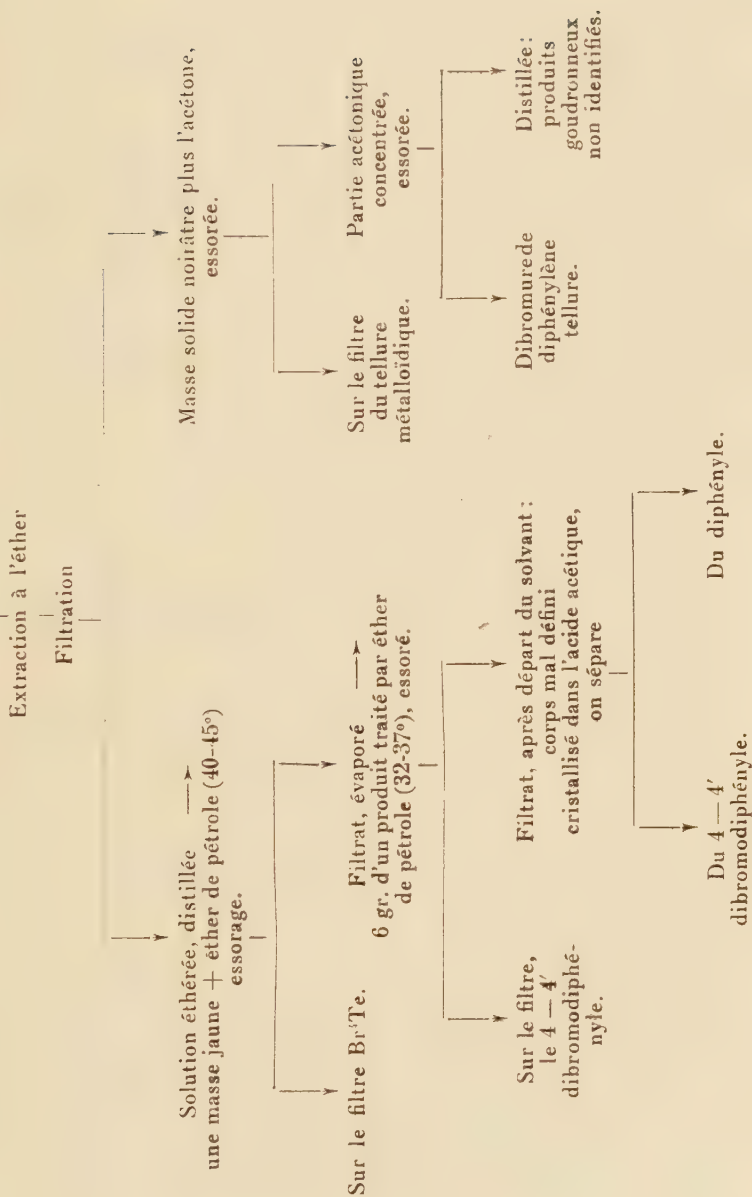
REMARQUE. — Ce sont les seuls contrôles que nous ayons pu effectuer sur ces produits. La difficulté provient de ce que ces composés sont très peu solubles, impossibles à purifier complètement sur les quantités obtenues (0,6 gr.); ils n'ont pas de point de fusion, se décomposant progressivement sous l'influence de la chaleur dans un intervalle d'une trentaine de degrés.

Nous continuons à distiller la partie acétonique, toujours sur un bain-marie et sous vide; après le départ de l'acétone, il reste dans le rectificateur une masse brun-noir d'aspect goudronneux, très lacrymogène, qu'une distillation sous un vide poussé finit par décomposer. Cette masse brune est insoluble dans presque tous les solvants habituels. Avec l'alcool méthylique, nous séparons une poudre noire charbonneuse, tellurée, halogénée, non identifiable. Le poids total de cette masse est de 16-17 gr. Nous ne trouvons seulement qu'elle est sensible à l'eau et devient en partie blanche et visqueuse. Mais il est impossible de l'essorer, de telle façon que, malgré plusieurs essais, nous n'avons rien pu tirer de cette partie.

Nous résumons la suite de nos traitements dans le tableau ci-contre :

REMARQUE. — De ces essais, dont nous venons de décrire le prototype, nous concluons qu'à 200° il ne se passe rien; nous récupérons tout le diphényle intact; pour arriver à ce stade de la réaction, il faut chauffer à 225°-240° pendant au moins 4 à 5 heures. Le rendement en produit cherché est illusoire, mais rien ne nous prouve que nous n'en laissons pas dans cette masse goudronneuse provenant de la partie acétonique. L'action de l'eau nous a poussé à attribuer la complexité de ce milieu à la présence de Br⁴Te libre, aussi avons-nous pensé à l'éliminer avant le traitement à l'acétone. Nous avons fait quelques essais dans ce sens et nous en décrivons un seul.

Traitement du produit de la réaction du Diphényle sur Br¹Te



**Action de la chaleur sur un mélange de Br·Te
et de diphenyle.**

L'appareil est identique au précédent. Temperature porte sur 44,7 gr. (1 10 mol.) de Br·Te et 15,4 gr. (1 10 mol.) de diphenyle. Nous chauffons progressivement à 220°, 240° pendant 5 heures.

Teauventes. — Comme dans l'opération précédente, pour nous débarrasser en partie de la masse tellurée, nous sections, nous malaxons en contact prolongé avec de l'éther anhydre, nous essorons: on a deux parties :

a) Une solution étherée;

b) Une masse solide,

que nous traitons comme suit :

a) Est soumise aux opérations décrites page 114. Nous séparons du Br·Te du diphenyle, du 4-4-dibromodiphenyle.

Remarque. — Nous nous sommes basé sur les propriétés connues des composés tellurés pour faciliter le traitement de la partie (b) :

1° Le tétrabromure de tellure se décompose sous l'action de l'eau en donnant de l'acide bromohydrique



2° Le tétrabromure de diphenyle tellure, par action de l'eau, conduit à la diphenyltellurine :



La réaction inverse est également possible :



Nous supposons alors que, dans ce milieu acide, le dibromure du diphénylène tellure ne subira pas l'action de l'eau.

3° Le TeO^2 est sans action sur l'eau, insoluble dans l'éther et l'acétone.

b) En tenant compte des remarques précédentes, et pour des raisons déjà décrites : formation des produits lacrymogènes en milieu acétonique, nous traitons cette partie par de l'eau dans un mortier afin d'éliminer le Br^2Te et n'avoir que le produit cherché, soluble dans l'acétone. Il se forme ainsi un produit blanc et le milieu est très bromhydrique, nous essorons, nous lavons à l'eau et à l'éther et nous séchons longuement sous vide potassique jusqu'à élimination de toute trace d'humidité et d'acide bromhydrique. On a ainsi un mélange contenant du tellure libre (grains noirs brillants), du TeO^2 (poudre blanche infusible), et le produit organique cherché; nous extrayons ce mélange plusieurs fois à l'acétone anhydre à chaud; nous essorons; il reste sur le filtre des composés minéraux ($\text{Te} + \text{TeO}^2$), plus des corps plus ou moins carbonisés, difficilement solubles dans l'acétone et d'ailleurs dans presque tous les solvants habituels; une extraction à l'acétone dans un soxhlet pendant 24 heures ne nous a pas permis de débarrasser la partie minérale de ces produits carbonisés.

Le filtrat acétonique, de couleur jaune-brun, distillé soigneusement sous vide (bain-marie), laisse déposer un corps organique, telluré, halogéné, gris-blanc, souillé par des produits goudronneux; des lavages répétés à l'acétone froide nous permettent d'éliminer ces derniers. Le produit ainsi débarrassé de grosses impuretés est dissous dans l'acétone bouillante; la solution filtrée, nous séparons des traces de tellure colloïdal; et la solution acéto-

nique évaporée laisse déposer le composé cherché (1 gr.) en plaques blanc-grisâtre.

IDENTIFICATION. — Dans les opérations précédentes, nous avons effectué le dosage du tellure sur le dibromure de diphénylène tellure, et sur la diphénylène tellurine, ici nous avons essayé de faire nos contrôles sur le dichlorure du diphénylène tellure et sur le diphénylène tellure lui-même. Nous soumettons alors cette poudre à l'action de la soude à 5 % à 50° pendant 3 heures et en agitant fortement, parce qu'elle est très difficilement mouillée par l'eau et par la solution de soude.

Nous essorons, nous lavons à l'eau une seule fois (à la longue le produit s'hydrolyse). Nous séchons, nous dissolvons dans l'acétone anhydre, essorons. Après évaporation de l'acétone, nous séparons 0,7 gr. d'une poudre blanc-grisâtre, ne fondant pas, se décomposant vers 240° (bloc Maquenne), presque insoluble dans tous les solvants habituels. Elle ne contient pas d'halogène.

0,4 de ce corps sont traités dans un erlenmeyer par l'acide chlorhydrique concentré (20 %) et chaud, pendant 2 heures (à cause de la difficulté de mouillage du produit, il est nécessaire d'agiter durant toute l'opération); nous essorons, nous lavons avec de l'acide chlorhydrique de plus en plus dilué (le lavage par l'eau pure finit par hydrolyser le produit), nous finissons le lavage par de l'éther anhydre et nous séchons longuement sous vide potassique. On obtient ainsi 0,46 gr. d'un corps blanc-gris.

PROPRIÉTÉS. — Ce composé ne fond pas, se décompose déjà à 200° (bloc Maquenne), il est insoluble dans les solvants habituels : l'éther, l'éther de pétrole, le chloroforme, l'alcool méthylique, le benzène... Nous nous adressons encore à l'acétone qui est le meilleur solvant; il est halogéné.

Dosage de tellure.

Produit initial	Te pesé	Te %
0,01220	0,00430	35,25

Le dichlorure de diphenylène tellure contient 36,28 % de Te.

**Traitement de ce produit
par le Métabisulfite de potassium ($\text{S}^2\text{O}^3\text{K}^2$)**

(Nous reviendrons dans le chapitre suivant sur les détails expérimentaux de cette réaction.)

0,4 gr. du corps décrit ci-dessus est mélangé avec 0,5 gr. de $\text{S}^2\text{O}^3\text{K}^2$ dans un mortier; on refroidit à 0°; on ajoute 2,5 cc. d'eau; il se dégage SO^3 ; nous maintenons le contact pendant 2 heures. Nous essorons, nous lavons à l'eau et nous séchons sous vide sulfurique; on obtient une poudre blanche légèrement brunâtre que nous extrayons à l'éther anhydre; on filtre la solution éthérée jaune-rouge. Après évaporation de l'éther, il cristallise un produit englobé dans une huile rouge résineuse; la séparation est assez délicate. Par quelques lavages à l'éther de pétrole (40°-50°), on dissout ces cristaux, et de cette solution on isole 0,1 gr. d'un produit blanc-rosâtre.

PROPRIÉTÉS. — Il fond vers 87°-89°, sa solution éthérée fixe instantanément le brome; on obtient un produit jaune citron, se décomposant vers 210° (bloc Maquenne).

Le dérivé F = 87°-89° est soluble dans presque tous les solvants habituels; insoluble dans l'eau.

Dosage de tellure.

Produit initial	Te pesé	Te %
0,01480	0 00670	45,27

Le tellurure de diphenylène renferme 45,52 % de Te.

Les eaux acides provenant de la destruction de $\text{Br}^{\text{e}}\text{Te}$ après distillation, laissent déposer des traces d'un corps minéral telluré infusible (TeO^2) et pas de corps organique.

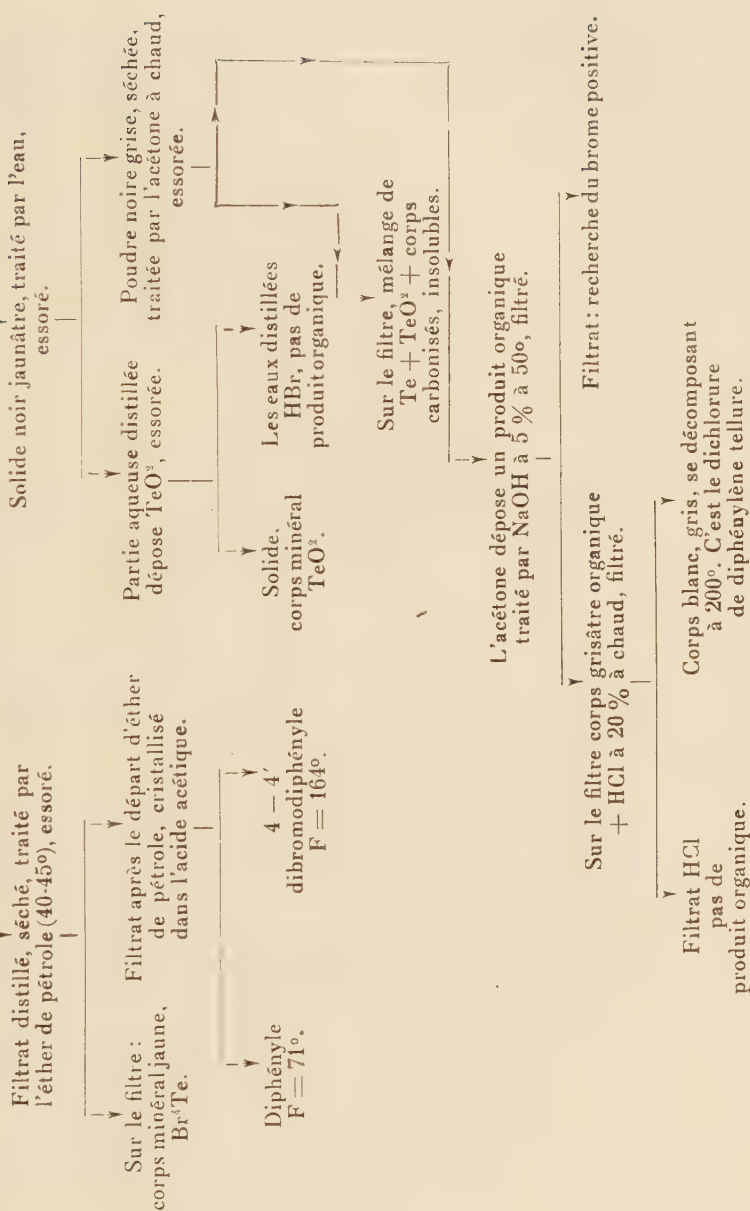
Nous résumons la suite de nos opérations dans le tableau suivant :

REMARQUE I. — De toute cette étude on se rend compte de la complexité du problème posé. Nous n'isolons que 1 gr. du produit cherché; il est difficile à purifier, nous avons pu quand même le transformer par des réactions connues, en d'autres composés et vérifier le pourcentage de tellure dans ces dérivés (pour des raisons déjà annoncées, c'était le seul contrôle que nous arrivions à effectuer). Quoi qu'il en soit, les variations de pourcentage de tellure dans le sens prévu d'un composé à l'autre, et l'homogénéité de certaines propriétés nous poussent à affirmer que nous sommes en présence de la série du tellurure de diphénylène. Il restait évidemment à démontrer la formule de ces composés par voie chimique, c'est ce que nous essayerons dans la suite.

Traitement du produit de la réaction du Diphenyle sur $\text{Br}^{\text{I}}\text{Te}$

Extraction à l'éther

Filtration



Quant à la théorie de la réaction, nous plaçant d'un point de vue comparatif, il nous est difficile d'affirmer la formation dans une première phase d'un composé para substitué, isomérisé en dérivé ortho et cyclisé en troisième lieu, comme dans l'action de Cl^{Te} sur le diphényle éther, car nous ne saisissons aucun stade net de dégagement de BrH ; d'ailleurs, toutes les réactions se passent dans l'intervalle d'une vingtaine de degrés.

Dans le cas qui nous occupe, il est naturel d'attribuer le rendement si infime, à la décomposition du produit formé; en effet, la réaction n'a pas lieu à $t < 225^{\circ}$ et le dibromure de tellure de diphénylène, obtenu soit dans la réaction, soit préparé par l'action du brome sur le tellure de diphénylène, se décompose à 210° - 220° ; c'est là encore, croyons-nous, l'explication de l'origine d'un excès de tellure métalloïdique séparé dans nos opérations et de la bromuration partielle du diphényle.

REMARQUE II. — Par le traitement à l'eau, décrit précédemment, nous résolvons à peu près la difficulté de l'extraction des produits, mais d'autres difficultés techniques sont à signaler avant de finir ce chapitre.

Dans l'appareil décrit pour cette opération, il arrive que le tube de dégagement se bouche, le diphényle se sublime avant de fondre et se rassemble dans les régions froides du ballon, aussi mettons-nous tout le ballon dans le four; dans ce dernier cas, à la fin de l'opération, le bouchon est brûlé; en tout cas, l'expérience est assez délicate à réaliser. Afin de remédier à ces inconvénients, et afin de pouvoir opérer sur une plus grande quantité, nous avons essayé de distiller le diphényle sur Br^{Te} chauffé à 225° .

A cet effet, nous employons un appareil à rodages standards, formé d'un ballon de 500 cc. contenant le di-

phényle, chauffé au moyen d'un four électrique; le ballon est surmonté d'un vase cylindrique dans lequel nous avons introduit la quantité nécessaire de $\text{Br}^{\text{r}}\text{Te}$ dilué avec de la pierre ponce sèche. Ce vase est chauffé au moyen d'un deuxième four électrique vertical, et porte à son extrémité un thermomètre qui plonge dans la masse; par l'intermédiaire d'un tube à chlorure de calcium, nous faisons communiquer ce système avec deux flacons de Woolf reliés entre eux en siphon; ces flacons contiennent une quantité mesurée d'eau distillée, plus quelques gouttes d'hélianthine. Le deuxième flacon est relié à une trompe à vide.

MARCHE DE L'OPÉRATION. — Nous commençons à chauffer d'abord le vase cylindrique, ensuite nous faisons le vide dans tout l'appareil (20 mmHg); par chauffage du premier four, nous distillons le diphényle qui passe sur $\text{Br}^{\text{r}}\text{Te}$ chauffé à 225° .

Il y a dégagement d'acide bromhydrique; une fois tout le diphényle distillé, nous arrêtons, nous laissons refroidir. Si les conditions de travail sont améliorées, les mêmes traitements nous montrent que le rendement, par contre, n'est guère meilleur, au contraire, relativement aux quantités de produits de départ il est un peu moindre. Peut-être une surchauffe de la masse est-elle nécessaire à la formation de ce dérivé dibromé ?

D'autres modifications portant sur les proportions de produits employés, et sur le temps de chauffage ne nous ont pas donné de meilleurs résultats.

CONCLUSIONS DU CHAPITRE V.

1° En étudiant l'action de $\text{Br}^{\text{r}}\text{Te}$ sur le diphényle dans différentes conditions, nous constatons que la réaction est très complexe et ne constitue qu'un mode de formation

du tellurure de diphénylène. Entre autres produits, nous séparons le 4-4'-dibromodiphényle et nous attribuons sa formation à la décomposition du dibromure de diphénylène tellure à 225° (température de la réaction). C'est là encore l'explication d'un excès de tellure libre précipité et du faible rendement en produit cherché.

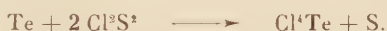
2° Nous basant sur les propriétés des composés tellurés, nous donnons une méthode plus commode que celle décrite par H.-D.-K. Drew pour le traitement de la partie insoluble dans l'éther. Malgré toutes les difficultés rencontrées en opérant sur 0,7-1 gr. de dibromure de tellurure de diphénylène, nous entrevoyons le tellurure de diphénylène, son dérivé dichloré et la diphénylène tellurine.

CHAPITRE VI

Parallèlement à l'action de $\text{Br}^{\text{I}}\text{Te}$, nous étudierons dans ce chapitre l'action de $\text{Cl}^{\text{I}}\text{Te}$ sur le diphényle.

Préparation du tétra-chlorure de tellure.

Nous utilisons la méthode indiquée par Lenher (1), qui consiste à attaquer le tellure par un excès de monochlorure de soufre, le $\text{Cl}^{\text{I}}\text{Te}$ se forme d'après l'équation suivante :



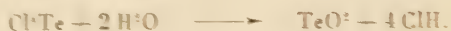
L'auteur réalise le contact des produits dans un simple ballon, mais nous avons remarqué que, même en agitant de temps en temps, on n'arrive à l'attaque complète du tellure qu'au bout de quelques jours; aussi nous préférons opérer comme suit :

Dans un ballon à deux tubulures latérales, muni d'un agitateur mécanique et d'un tube à chlorure de calcium ouvert à l'air, nous introduisons 200 gr. de protochlorure de soufre ($\text{Cl}^{\text{I}}\text{S}^{\text{I}}$); tout en agitant, nous ajoutons en plusieurs fois 50 gr. de tellure finement tamisé; un refroidissement extérieur est nécessaire, car, après chaque addition, la masse s'échauffe; au bout de 4 heures d'agitation,

(1) *J. am. Soc.*, 24 (1902), 188.

tout le tellure est attaqué; nous arrêtons l'agitation et il se dépose au fond du ballon le $\text{Cl}^{\text{I}}\text{Te}$ sous forme de poudre blanche, mélangée avec du soufre; après 1 ou 2 heures de repos, nous décantons le $\text{Cl}^{\text{I}}\text{S}^{\text{I}}$ en excès, et nous y ajoutons du sulfure de carbone anhydre ($\text{Cl}^{\text{I}}\text{Te}$ n'est pas soluble dans ce solvant). Nous agitons, nous laissons reposer, et nous décantons S^{C} . Au bout de quelques extractions ainsi réalisées, on élimine tout le soufre, on filtre $\text{Cl}^{\text{I}}\text{Te}$ rapidement et on sèche sous vide potassique.

PROPRIÉTÉS. — $\text{Cl}^{\text{I}}\text{Te}$ ainsi obtenu est une poudre blanche gardant tout de même une pointe de jaune; il fond à 223° - 224° , en une masse rouge-violet qui devient blanche par refroidissement. $E = 380^{\circ}$; il est soluble dans l'éther et l'acétone; c'est un produit très hygroscopique, avec l'eau il donne :



Action de la chaleur sur un mélange de $\text{Cl}^{\text{I}}\text{Te}$ et de diphényle.

L'appareil utilisé est identique à celui déjà décrit dans le chapitre précédent.

MONTAGE OPÉRATOIRE. — Tout l'appareil doit être soigneusement séché. Dans un mortier complètement sec, nous mélangeons 15,4 gr. (1/10 mol.) de diphényle avec 26,7 gr. (1/10 mol.) de tétrachlorure de tellure (la pesée de $\text{Cl}^{\text{I}}\text{Te}$ doit être effectuée rapidement, en opérant dans une atmosphère aussi peu humide que possible). Ce mélange est introduit dans le ballon de 500 cc. et nous séchons encore pendant 3-4 heures sous vide potassique, afin d'éliminer les traces de ClH produites lors de la pesée de $\text{Cl}^{\text{I}}\text{Te}$. Le produit ainsi préparé est soumis à l'action de la chaleur.

MARCHE DE LA RÉACTION. — Déjà vers 100° , la masse commence à fondre. Jusqu'à 130° - 135° il n'y a qu'un dégagement de bulles d'air et aucune trace d'acide ne s'élimine. A cette température, la masse est complètement fondue; le dégagement d'acide commence à 136° ; entre 140° et 160° il est rapide et se poursuit d'une façon continue jusqu'à 170° . Il se ralentit alors; ce n'est qu'à cause des gouttes de produits qui distillent le long du tube de départ qu'on aperçoit de temps en temps un dégagement de bulles gazeuses. Nous maintenons la température entre 200° et 210° pendant 5 heures.

L'erlenmeyer pesé accuse une augmentation de poids de 5 grammes.

TRAITEMENTS. — Nous laissons refroidir; on a au fond du ballon un gâteau cristallin que nous enlevons au moyen d'un agitateur en nickel. La masse ainsi formée est réduite en poudre dans un mortier sec; on obtient 36 gr. d'une poudre fine, ayant une couleur jaune, brune gris sale, que nous extrayons par de l'éther anhydre (l'éther se colore en jaune, et la poudre prend l'aspect d'une masse pâteuse; peut-être $\text{Cl}^{\text{t}}\text{Te}$ fondu dans ce milieu n'est-il plus aussi facilement soluble dans l'éther); nous essorons, nous avons deux parties :

a) Une solution jaune, éthérée;

b) Une masse solide, pâteuse,

que nous examinons comme suit :

a) Le filtrat éthéré contient certainement du $\text{Cl}^{\text{t}}\text{Te}$, car, suivant l'humidité prise par l'éther, il laisse précipiter une poudre blanche que nous essorons et identifions avec TeO^2 (poudre minérale blanche, infusible, insoluble, tellurée et pas halogénée). La partie restante est soumise à la distillation sous vide; après le départ de l'éther, il reste au fond du rectificateur une solution concentrée

jaune-brun, qui ne laisse rien cristalliser par refroidissement (cette masse est toujours sensible à l'humidité). Nous la traitons par de l'éther de pétrole (40°-45°) anhydre; nous essorons; le filtrat distillé dépose un produit à odeur diphénylique qui, après quelques cristallisations dans l'éther et l'éther de pétrole, donne 2,5 à 3 gr. de diphényle fondant nettement à 71° et celui-ci, mélangé avec un échantillon pur de diphényle, ne provoque pas d'abaissement du point de fusion; la partie insoluble est constituée par un corps solide minéral, telluré, halogéné, très sensible à l'eau, qui est du Cl^{Te}.

b) Notons que cette masse pâteuse, par séchage sous vide — afin d'éliminer tout l'éther et l'humidité — prend l'aspect d'une poudre jaune légèrement rosâtre; nous la soumettons dans un mortier à l'action de l'eau, il y a instantanément formation d'un produit blanc laiteux. TeO² (réaction caractéristique quand on traite Cl^{Te} par de l'eau); nous essorons, nous lavons une fois à l'eau. Nous séchons longuement sous vide potassique; on obtient ainsi une poudre blanc-rosâtre que nous extrayons à l'éther. Cette solution étherée nous permet encore de séparer 0,8-1 gr. de diphényle F = 71°. La masse solide, après séchage sous vide, est traitée trois à quatre fois par de l'acétone bouillante; on essore, il reste sur le filtre un produit solide minéral contenant des traces de tellure libre (grains noirs brillants) et TeO². L'extraction de cette partie dans un soxhlet par de l'acétone bouillante pendant 24 heures ne sépare que des traces de produits carbonisés.

La solution acétonique, d'une couleur jaune-brun, soumise à la distillation sous vide (bain-marie), laisse précipiter une poudre jaunâtre que nous essorons; nous lavons par petites quantités d'acétone, à froid, nous obtenons 2 gr. d'un composé organique, telluré, halogéné.

PROPRIÉTÉS. — C'est une poudre blanche, légèrement jaune citron, qui commence à se décomposer vers 200° (bloc Maquenne), ne fond pas; insoluble dans l'éther, le chloroforme, presque insoluble dans les autres solvants usuels : benzène, toluène, sulfure de carbone. L'acétone est le solvant de prédilection dans cette série.

Dosage de tellure.

Substance initiale	Te pesé	Te %
0,01425	0,00505	35,44

Le dichlorure de tellure de diphenylène correspond à 36,28 % de Te. Nous admettons être en présence de ce dernier composé.

Notons encore que ce composé est sensible à l'humidité. Laisse à l'air, au bout de quelques jours, il prend une teinte blanche et on sent l'odeur nette de l'acide chlorhydrique, sans doute par suite de la réaction suivante :

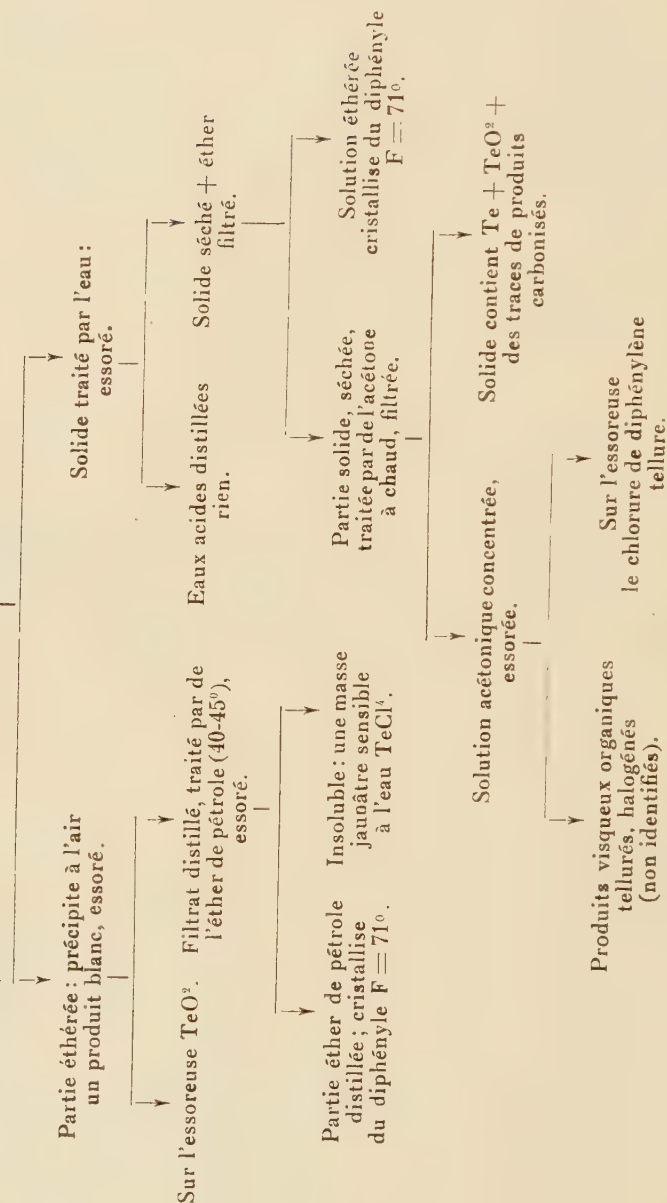


La partie acétonique restante, distillée à sec sous vide, prend un aspect résineux, collant (10 gr.). La distillation sous un vide poussé, les essais de dissolution et de cristallisation dans presque tous les solvants habituels ne nous permettent pas d'en tirer une conclusion nette; notons cependant qu'avec l'eau et à la longue ce résidu devient blanc, mais toujours visqueux, et qu'il est en outre organique, telluré, halogéné.

La solution aqueuse acide provenant de la destruction de Cl'Te par l'eau, distillée sous vide, ne donne rien.

Nous résumons nos opérations dans le tableau ci-contre.

TeCl⁴ + le Diphenyle, chauffés; la masse obtenue traitée par l'Éther, filtrée.



REMARQUE I. — Comme on vient de le voir, l'action de $\text{Cl}^{\text{I}}\text{Te}$ sur le diphényle est nettement différente de celle de $\text{Br}^{\text{I}}\text{Te}$; en effet, la réaction a lieu à une température plus basse, elle est plus régulière; on n'observe presque pas de précipitation de tellure libre; nous n'observons pas la formation des composés halogénés du diphényle. Il faut ajouter qu'elle nous permet la préparation du dichlorure de diphénylène tellure avec un rendement de 6% et que le produit obtenu est plus pur et plus facile à extraire que dans le cas de $\text{Br}^{\text{I}}\text{Te}$.

Nous avons effectué plusieurs essais dans différentes conditions de température, de temps de chauffage, avec des proportions différentes de produits. Les meilleures conditions sont celles qui nous donnent un rendement de 6 %.

REMARQUE II. — Rappelons qu'en faisant réagir $\text{Cl}^{\text{I}}\text{Te}$ sur le diphényle éther, H.-D.-K. Dréw (2) explique la réaction par la formation d'un dérivé para qui subit une migration du groupement $\text{Cl}^{\text{I}}\text{Te}$ en ortho et ensuite a lieu la cyclisation en phénoxytellurine. Par conséquent, l'acide chlorhydrique s'élimine en deux étapes, une première molécule de HCl se dégage à 120° puis une seconde à 200° . La migration est supposée se produire entre 160° et 200° .

Dans l'action de $\text{Cl}^{\text{I}}\text{Te}$ sur le diphényle, ainsi d'ailleurs que dans l'action de $\text{Br}^{\text{I}}\text{Te}$ sur le diphényle, nous n'avons pas pu saisir les différents stades de dégagement d' HCl . L'élimination d'hydracide se produit dans une certaine zone de température et d'une façon continue.

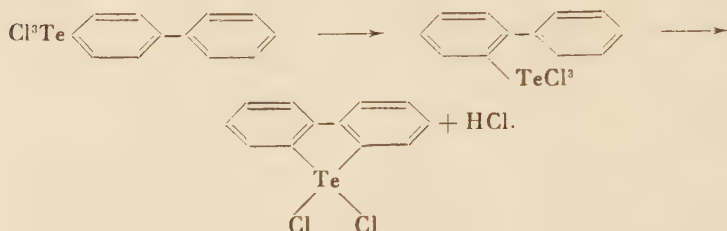
Cependant, étant donné la sensibilité des positions 4-4' dans le diphényle à l'action de différents réactifs : brome, chlore, acide sulfurique, acide nitrique, etc, nous sché-

(2) *Chem. Soc.* (1926), 223.

matiserons la formation du dichlorure de diphénylène tellure par les équations suivantes :



et



En ajoutant :

1° Que ces réactions se font d'une façon progressive et dans un intervalle de température plus réduite que dans le cas du diphényloxyde;

2° Que l'oxygène du diphényl éther joue un rôle certain dans la marche de ces réactions et influence surtout le rendement; ce dernier point de vue est compatible avec les théories bien connues: que les cycles hexagonaux sont plus facilement réalisables que les cycles pentagonaux.

**Traitement du dichlorure de tellurure
de diphénylène par le métabisulfite de potassium.**
($\text{S}^2\text{O}^3\text{K}^2$).

Dans un ballon de 250 cc., muni d'un agitateur mécanique et d'un thermomètre à zéro relevé, nous réduisons à 0° deux grammes de dichlorure de diphénylène tellure en présence de 10 cc. d'eau; nous y ajoutons en plusieurs fois 3 gr. de métabisulfite de potassium; nous agitons après chaque addition de $\text{S}^2\text{O}^3\text{K}^2$; il se dégage SO^2 . Nous

maintenons l'agitation pendant 5-6 heures et toujours à 0°; on a ainsi une masse épaisse que l'on broie encore 1 heure dans un mortier refroidi afin de compléter la réduction; nous essorons sur un entonnoir en pâte de verre, nous lavons une fois à l'eau (il se produit une légère hydrolyse), nous séchons sous vide sulfurique; on obtient une poudre fine légèrement jaunâtre, que nous extrayons longuement par de l'éther anhydre.

Le filtrat évaporé, on aperçoit aux parois du récipient des aiguilles cristallisées, et au fond se dépose une poudre fine blanche, organique et tellurée. Cette poudre, séparée et séchée, n'est plus soluble dans l'éther; il est à supposer qu'elle est entraînée par la solution de tellure de diphénylène.

La séparation de ces deux produits est assez longue; il faut traiter la masse plusieurs fois par un excès d'éther anhydre et filtrer; il reste sur l'entonnoir cette poudre blanche que nous lavons à l'éther et que nous séchons.

PROPRIÉTÉS. — Elle ne fond pas, se décompose vers 240°; elle n'est pas halogénée; elle est très peu soluble dans les solvants habituels, soluble dans l'acétone et, de là, elle se dépose toujours sous la même forme.

Dosage du tellure.

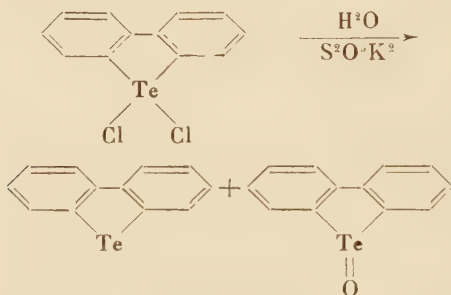
Produit initial	Te pesé	Te %
0,01336	0,00548	41.03

La diphénylène tellurinone correspond à 43 % de Te.

La partie étherée ainsi débarrassée du produit pulvérent, laisse déposer le tellure de diphénylène en belles aiguilles. Une dernière cristallisation dans l'éther de pétrole (40°-45°) donne des cristaux radiés, blancs avec une pointe de jaune.

PROPRIÉTÉS. — Ils fondent vers 90° - 91° en un liquide jaune; ils sont insolubles dans l'eau, très solubles dans presque tous les solvants habituels : l'éther, le chloroforme, l'acétone, le benzène, l'éther de pétrole, le toluène, etc. La solution éthérée fixe instantanément du brome en donnant une poudre jaune citron.

Nous concluons que le dichlorure de diphénylène tellure étant sensible à l'action de l'humidité, la réduction par le métabisulfite de potassium dans un milieu aqueux donne naissance au tellure de diphénylène et à la diphénylène tellurine :



Démonstration de la formule du tellure de diphénylène.

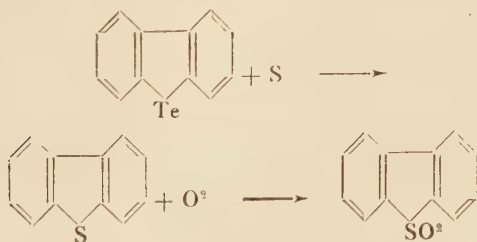
Le but est de déplacer le tellure par le soufre et d'aboutir à des composés sulfurés connus. A cet effet, 0,2 gr. de tellure de diphénylène ci-dessus décrit est mélangé dans un mortier sec avec 0,2 gr. de soufre en fleur; ce mélange est chauffé à 200° pendant 4 heures dans un tube scellé. Nous reprenons le contenu du tube par de l'éther anhydre, nous essorons sur un entonnoir en pâte de verre; il reste sur le filtre des traces d'un corps solide mélangé avec du soufre en excès. Nous lavons soigneusement avec de l'éther; le filtrat, après le départ de l'éther laisse déposer des cristaux qui fondent mal par suite de la présence du soufre entraîné (défini par la flamme caractéristique et l'odeur).

Ce produit est débarrassé du soufre par plusieurs dissolutions dans l'éther de pétrole (40°-45°) et filtrations; une dernière cristallisation dans l'alcool absolu donne un produit blanc cristallisé en aiguilles, fondant nettement à 99°-99°5; le sulfure de diphénylène fond à cette température; un mélange de notre produit avec un échantillon pris au laboratoire fond également à 99°-99°5. Notons qu'une solution éthérée de ce composé ne fixe plus le brome comme c'était le cas pour le tellure de diphénylène de départ.

Oxydation du sulfure de diphénylène obtenu.

Dans un petit tube à essai, nous dissolvons ces cristaux dans l'anhydride acétique; cette solution est refroidie à 20° (température du laboratoire), et on y ajoute doucement quelques gouttes d'eau oxygénée à 30 %; il se dégage lentement des bulles gazeuses; nous laissons la réaction se poursuivre pendant 24 heures; nous hydrolysons alors par quelques gouttes d'eau froide; il se forme un précipité blanc que nous essorons sur un petit entonnoir en pâte de verre. Ce produit, séché sur une plaque poreuse, fond à 227°-228°; après une dissolution dans le benzène chaud, nous obtenons par refroidissement des cristaux en aiguilles incolores fondant à 236° : point de fusion de la diphénylène sulfone; d'ailleurs, la preuve du mélange donne également cette température.

De ces deux réactions schématisées comme suit :

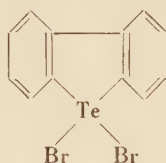


Nous concluons :

1° A la transformation du tellure de diphénylène en sulfure de diphénylène et à l'oxydation de ce dernier en diphénylène sulfone.

2° Par conséquent, la constitution du tellure de diphénylène est la même que celle du sulfure de diphénylène. La formule structurale de ce dernier composé a été nettement établie (3).

Préparation du dibromure de tellure de diphénylène



Dans une fiole conique de 50 cc., nous dissolvons 0,5 gr. de tellure de diphénylène $F = 91^\circ$ dans 20 cc. d'éther anhydre. Cette solution est refroidie extérieurement par de l'eau et de la glace. Alors, tout en agitant, on fait couler goutte à goutte une solution de brome dans l'éther, il y a instantanément fixation du brome et il se dépose au fond de l'erlenmeyer un précipité jaune citron. (La fin de la réaction est indiquée par la coloration de l'éther surnageant, coloration due à un léger excès de brome.) Nous essorons sur un entonnoir en pâte de verre; nous lavons plusieurs fois avec de l'éther anhydre, afin d'éliminer toute trace de brome libre; on obtient ainsi 0,7 gr. de dibromure de diphénylène tellure (théorique 0,79 gr.).

PROPRIÉTÉS. — C'est une poudre jaune citron un peu plus colorée que le dibromure de tellure de diphénylène;

(3) Voir Thèse d'Université NICOLAS, 1928.

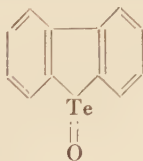
Ce corps commence à se décomposer vers 210° (bloc Maquenne) avec dégagement de brome, puisque le cuivre du bloc s'attaque. Mais le dibromure ne fond pas; il est insoluble dans l'éther, le chloroforme; il est presque insoluble dans les solvants usuels : le benzène, le toluène, l'alcool, le sulfure de carbone; il est assez soluble dans l'acétone à froid, plus soluble à chaud; il est très difficilement mouillé par l'eau. Quoi qu'il en soit, en laissant séjourner ce produit à l'air, il se décompose avec dégagement d'acide bromhydrique. Les atomes de brome dans cette molécule sont certainement plus labiles que dans le dibromure de diphényle tellure.

Dosage du tellure.

Poids de substance	Te pesé	% de Te trouvé	% de Te calculé
0,01392	0,00398	28,59	28,9

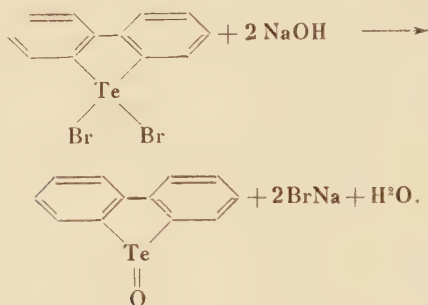
REMARQUE. — Le composé dibromé obtenu dans le chapitre III (lors du traitement du produit mercuré par le tellure) est identique au point de vue des propriétés physiques et chimiques avec le dibromure de diphénylène tellure ci-dessus décrit.

Préparation de la diphénylène tellurinone.



0,5 gr. de dibromure de diphénylène tellure est empâté dans un cristalliseur en pyrex avec un excès de soude à 5 %. A cause de la difficulté de mouillage du produit, il

est nécessaire d'agiter constamment. La couleur jaune du dibromure disparaît peu à peu et il se forme un précipité blanc floconneux; on continue l'agitation jusqu'à ce que tout le dibromure soit transformé en diphénylène tellurine. Nous chauffons vers 50° pour compléter la réaction :



Nous laissons reposer 2 à 3 heures, nous essorons sur un entonnoir en pâte de verre, nous lavons une fois à l'eau, nous séchons sous vide sulfurique.

PROPRIÉTÉS. — C'est une poudre blanche qui est très difficilement mouillée par l'eau, elle ne fond pas, se décompose vers 240° (bloc Maquenne); elle est presque insoluble dans l'eau froide; on arrive à la dissoudre à chaud en agitant; elle est insoluble dans l'éther, le chloroforme, très peu soluble dans le benzène, le xylène et les autres solvants usuels, plus soluble dans l'acétone à chaud et c'est par plusieurs cristallisations dans ce dernier solvant que nous la purifions.

Dosage du tellure.

Produit initial	Te pesé	% de Te trouvé	% de Te calculé
0,01451	0,00614	42,31	43

REMARQUE I. — Le dichlorure de tellure de diphénylène, traité d'une façon identique et même par de l'eau à chaud conduit à la diphénylène tellurine. Par contre, la réaction inverse nécessite un contact prolongé de ce dernier composé avec les hydracides concentrés et chauds.

REMARQUE II. — L'action de Cl^{Te} sur le diphénylène nous permet d'accéder à la série du tellure de diphénylène avec un rendement de 6 %. Une fois en possession de ce composé, nous avons fait quelques-uns de ses dérivés que nous identifions par leurs propriétés génériques avec les mêmes dérivés entrevus dans le chapitre précédent, dans l'étude de l'action de Br^{Te} sur le diphénylène. Il est à noter que les températures de décomposition indiquées pour ces corps ne sont pas nettes, se prolongent dans un intervalle d'une trentaine de degrés, sauf cependant en ce qui concerne le tellure de diphénylène, qui fond à point fixe, est soluble dans presque tous les solvants habituels; c'est grâce à cette propriété que nous avons pu le purifier, démontrer sa formule et conclure avoir bien en main le tellure de diphénylène de même constitution que le sulfure et le sélénure correspondants.

CONCLUSIONS GENERALES

Nous avons donné nos conclusions à la fin de chaque chapitre; nous nous bornerons à les rappeler brièvement :

1° Au cours de l'introduction, nous avons donné un aperçu général de la chimie des composés organo-tellurés et une bibliographie détaillée de ces produits.

2° Nous avons appliqué la réaction de A. Schœller pour la formation du tellure de diphényle après avoir montré qu'à cause de la sensibilité des polytellures alcalins aux traces d'oxygène et d'air, cette méthode ne constitue pas une voie pratique pour la synthèse des tellures aromatiques. Nous avons préparé le tellure de diphényle à partir du diphényle mercure en donnant une méthode plus simple pour le traitement et l'extraction du diphényle mercure, et une technique plus souple pour la préparation du tellure de diphényle, permettant d'opérer sur une plus grande quantité de produit et donnant un rendement meilleur.

3° Nous avons étudié l'action complexe de l'amidure de sodium sur la diphényltellurine et nous avons essayé d'expliquer la formation des corps obtenus. Afin de profiter de l'action débromhydratante de la quinoléine et du chlorure d'alumine pour synthétiser le tellure de diphénylène, nous avons fait réagir ces réactifs sur le dibromure de tellure de diphényle, nous avons obtenu le dichlorure de tellure de diphényle; par quelques

réactions simples, nous avons démontré le mode de formation de ce composé.

En faisant réagir le tellure amorphe sur la diphénylène sulfone, nous avons obtenu le sulfure de diphénylène.

4° Dans le but de synthétiser le diphénylène mercure, nous avons fait réagir l'amalgame de sodium à 1% et à 2,7 % sur le 2-2' dibromodiphényle; nous avons isolé un composé mercuré fusible à 170°, pour lequel nous avons proposé une formule structurale, vérifiée en partie en traitant ce produit par le tellure, ce qui nous a conduit au diphényle et au tellurure de diphénylène.

5° Par action du bichlorure de mercure sur le chlorure de diazo du 2-aminodiphényle, nous avons obtenu un complexe mercuré; celui-ci, décomposé en présence de cuivre, nous a donné le chloro-mercuro-2-diphényle, produit jusqu'ici inconnu. Nous avons étudié les propriétés de ce corps. Les différents essais de cyclisation de ce dérivé : action de la chaleur, du chlorure d'aluminium, du tellure, nous ont conduit en général à une coupure de la molécule en diphényle et en chlorure mercurieux.

Dans l'appendice, nous avons fait une remarque importante sur le microdosage du tellure.

6° L'action de Br⁴Te sur le diphényle nous a donné du dibromure de tellurure de diphénylène avec un rendement infime, de telle sorte que nous ne voyons dans cette réaction qu'un mode de formation de ce composé. En opérant sur 0,6-1 gr. de dibromure de tellurure de diphénylène, nous avons pu entrevoir le tellurure de diphénylène, son dérivé dichloré et la diphénylène tellurinone. Afin d'augmenter le rendement en produit cherché, nous avons étudié longuement cette réaction; nous avons constaté une bromuration du diphényle en 4-4' dibromodiphényle et une décomposition du dibromure de tellurure de diphény-

lène formé avec précipitation de tellure. En outre, nous avons donné une méthode rapide pour le traitement des produits de réaction du Br^{Te} sur le diphényle.

7° Par action de Cl^{Te} sur le diphényle, nous avons pu préparer en quantité appréciable du dichlorure de tellurure de diphénylène et étudier ses propriétés. En traitant ce produit par le métabisulfite de potassium, nous avons obtenu le tellurure de diphénylène et de la diphénylène tellurinone. Nous avons démontré la formule du tellurure de diphénylène en déplaçant le tellure par le soufre sous l'action de la chaleur. Nous aboutissons au sulfure de diphénylène $F = 99^{\circ}5$, que nous oxydons, au moyen de l'eau oxygénée à 30 %, en diphénylène sulfone $F = 235^{\circ}$. Par action directe du brome sur le tellurure de diphénylène, nous préparons le dibromure de tellurure de diphénylène, et le traitement de ce dernier par la soude à 5 % nous donne de la diphénylène tellurinone.

Au cours de ce travail, nous avons fait connaître les corps nouveaux suivants :

Le chloromercure - 2 - diphényle : $F = 165^{\circ} - 167^{\circ}$.

Le tellurure de diphénylène : $F = 90^{\circ} - 91^{\circ}$.

Le dichlorure de tellurure de diphénylène. Commence à se décomposer dès 200° .

Le dibromure de tellurure de diphénylène. Commence à se décomposer dès 210° .

La diphénylène tellurinone. Commence à se décomposer dès 240° .

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

<i>A.</i>	Liebig's Annalen der Chemie.
<i>A. Ch.</i>	Annales de Chimie.
<i>Am. Chem. Soc.</i> .	The Journal of american Chemical Society.
<i>B.</i>	Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft.
<i>Bull.</i>	Bulletin de la Société Chimique de France.
<i>C.</i>	Chemische Zentralblatt.
<i>Ch. Soc.</i>	The Journal of the Chemical Society London.
<i>C. R.</i>	Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences.
<i>D. R. P.</i>	Brevet Allemand.
<i>G.</i>	Gazzetta Chimica Italiana.
<i>J. fr. Prakt Ch.</i> .	Journal für Praktische Chemie.
<i>J. Soc. Chem. Ind.</i>	Journal of the Society of Chemical industry.
<i>J.</i>	Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie.
<i>Rec. tr. ch. D. B.</i>	Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas.
<i>Z. Anal. Chem.</i> .	Zeitschrift für analytische Chemie.
<i>Z. Anorg. Chem.</i> .	Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ :

Métallurgie de l'Aluminium

VU ET APPROUVÉ :

Nancy, le 20 novembre 1936.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

R. CORNUBERT.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Nancy, le 24 novembre 1936.

Le Recteur de l'Académie,

L. BRUNTZ,

Président du Conseil de l'Université.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	1
I. — <i>Préparation des dérivés organo-tellurés à partir des dérivés organo-mercuriques</i>	2
II. — <i>Condensation des composés organiques avec le tétrachlorure de tellure</i>	3
III. — <i>Action des organo-magnésiens de Grignard sur les halogénures de tellure</i>	15
Propriétés principales des dérivés organiques du tellure	25
<i>Bibliographie de l'Introduction.</i>	

CHAPITRE PREMIER

Préparation du polytellure de potassium	40
Action du diazobenzène sur le polytellure de potassium.	41
Préparation du diphénylmercure	46
Propriétés du diphénylmercure	48
Préparation du tellure de diphényle	48
Préparation du dibromure de diphényltellure.	51
Préparation de la diphényltellurinone	52

CHAPITRE II

I. — <i>Comportement de la diphényltellurinone vis-à-vis de l'amidure de sodium</i>	54
Essai d'explication de l'action de l'amidure de sodium sur la diphényltellurinone.	58
Tableau.	59
II. — <i>Comportement du dibromure de diphényltellure en présence de quinoléine</i>	61
Explications de la réaction	62
Action du chlorure d'aluminium sur la dibromure de diphényltellure	65
III. — <i>Action du Te métalloïdique sur le diphénylène sulfone</i>	66
Essai d'explication de la réaction	68

CHAPITRE III

	Pages
Préparation de l'o - o' dinitro-diphényle	72
Réduction de l'o - o' dinitrodiphényle en o - o' diaminodiphényle.	73
Passage du diamino - o - o' diphényle au dibromo - o - o' diphényle	74
Décomposition du sel complexe	75
Action de l'amalgame de sodium sur l'o - o' dibromodiphényle	76
Tableau	81
Action du tellure sur le composé mercuré fondant à 170°	82
Essai d'explication de la réaction	84

CHAPITRE IV

Préparation de la diphényl amide - 2	87
Préparation de l'amino - 2 - diphényle.	87
Passage du dérivé acétylé de l'amino - 2 - diphényle au sel chlorhydrique de l'amine.	88
Action de Cl ² Hg sur le diazo de l'amino - 2 - diphényle	88
Décomposition du complexe en présence de poudre de cuivre	89
Essais de cyclisation du chloro-mercuro - 2 diphényle	91
Discussion de ces résultats	95

APPENDICE

Microdosage du tellure.	99
Semi-microdosage du mercure.	101
Dorure de la cathode.	104
Electrolyse	105
Semi-microanalyse de carbone et d'hydrogène	107
Dosages des halogènes	107
Dosages des halogènes dans les composés tellurés.	107

CHAPITRE V

Préparation du tétra-bromure de Te.	112
Action du Br ⁴ Te sur le diphényle	112
Traitement du produit de la réaction du diphényle sur Br ⁴ Te (tableau)	119
Traitement de ce produit par le métabisulfite de potasium (S ² O ² K ²)	123
Traitement du produit de la réaction du diphényle sur Br ⁴ Te (tableau)	125

CHAPITRE VI

	Pages
Préparation du tétra-chlorure de tellure	129
Action de la chaleur sur un mélange de Cl^4Te et de diphényle.	130
Tableau	134
Traitement du dichlorure de tellurure de diphénylène par le métabisulfite de potassium ($\text{S}^2\text{O}^2\text{K}^2$)	136
Démonstration de la formule du tellurure de diphé- nylène	138
Oxydation du sulfure de diphénylène obtenu . . .	139
Préparation du dibromure de tellurure de diphény- lène	140
Préparation de la diphénylène tellurine	141

CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE.

ERRATA

Page 9, 4^e formule, *lire* : 

— 13, alinéa : Notons. etc , *lire* : diphénoxytellurylium.

— 14, dernière formule, *lire* : C^6H^4 , au lieu de C^6H^3 .

— 17, avant-dernière formule, *lire* : $o - CH^3 - C^6H^4 > Te$.

— 44, note 5, *lire* : Accd.

— 51, 11^e ligne, *lire* : (*loc cit.*, 9).

— 69, 12^e et 13^e lignes, *lire* : diphényle sulfone.

— 76, 25^e et 26^e lignes, *lire* : d'o - o' dibromodiphényle.

— 99, 19^e ligne, *lire* : 30 m/m.

— 134, Tableau : dernière ligne, *lire* : Sur l'essoreuse le dichlorure de diphénylène tellure.

— 150, avant-dernière ligne, *lire* : la diphénylène sulfone.
